Photolyse kleiner Moleküle mit einem ArF-Excimerlaser

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

HANS-KARL HAAK

aus Angermund

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0023

Photolyse kleiner Moleküle mit einem ArF-Excimerlaser

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

HANS-KARL HAAK

aus Angermund

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent : Prof. Dr. F. Stuhl

Korreferent : Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch

Für die wertvolle Hilfe beim Zustandekommen dieser Arbeit danke ich

Herrn Prof. Dr. F. Stuhl für die Betreuung und den steten Ansporn während der Arbeit,

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch für seine hilfreichen Anregungen und seine Bereitschaft zur Diskussion,

allen Kollegen des Lehrstuhls für ihre Unterstützung,

den Herren V. Horstmeier, H.-W. Zwingmann und T. Wasmuth, die mir bei technischen Problemen bereitwillig und tatkräftig halfen,

den Herren der Zentralwerkstätten der Abteilung für Chemie, die Teile der Apparatur anfertigten,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Sonderforschungsbereich 42 für die Bereitstellung des Lasers und finanzieller Mittel,

meiner Frau.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Versuchsanordnung	4
	1. Allgemeines	4
	2. Laser	6
	3. Photolysezelle	17
	4. Nachweissystem (Optik)	20
	5. Nachweissystem (Elektronik)	25
III.	Photolyse von Ammoniak und NH enthaltenden Derivaten	30
	1. Allgemeines	30
	2. NH_3	30
	3. ND_3	61
	4. N_2H_4 und $N_2H_4 \cdot H_2O$	77
	5. CH_3NH_2	93
	6. HN_3	108
IV.	Photolyse von NO_2 und HNO_3	126
	1. NO_2 - Ergebnisse	127
	2. NO_2 - Diskussion	133
	3. HNO_3	171
V.	Photolyse von chlorierten Verbindungen	188
	1. Allgemeines	188
	2. CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2	195
	3. $COCl_2$	232
VI.	Zusammenfassung	247
VII.	Literaturverzeichnis	249

I. Einleitung

Die Methoden zur photolytischen Erzeugung von Radikalen oder elektronisch angeregten Molekülen beschränkten sich vor der Entwicklung leistungsstarker und vielseitiger Lasertypen auf Blitzlampen oder Mikrowellenentladungen[1]. Man erhält eine kontinuierliche Emission im UV- und/oder Vakuum-UV-Bereich oder eine Reihe von Atomlinien verschiedener Wellenlänge und Intensität. Die Verwendung von geeigneten Filtern und Fenstermaterialien kann dazu dienen, den gewünschten Spektralbereich einzuengen, was häufig mit Intensitätsverlusten verbunden ist.

Die Anforderungen der Photochemie an eine Photolyselichtquelle lauten daher[2]:

(a) hohe Lichtintensität (Quanten/cm^2s),
(b) geringe spektrale Bandbreite, d.h. definierte Anregungsenergie,
(c) großer durchstimmbarer Bereich,
(d) gepulster Betrieb für zeitaufgelöste Messungen,
(e) kurze Pulsdauer,
(f) wenig Streulicht.

Diese Forderungen werden in fast idealer Weise von Lasern erfüllt. Es ist daher nicht verwunderlich, daß Laser in vielfältiger Form heute die Photochemie beherrschen, nicht nur als Photolyselichtquelle, sondern in zunehmenden Maße auch als Nachweisinstrument (laserinduzierte Fluoreszenz, lasermagnetische Resonanz, u.s.w.)[2].

Doch darf der Laser nicht etwa als eine Art "Superblitzlampe" verstanden werden, mit besseren Eigenschaften und Leistungsdaten als bisherige Blitzlampen. Laser haben der Photochemie den Zugang zu einer neuen Art der elektronischen Anregung eröffnet, die sog. Mehrphotonenanregung. Die hohe Photonendichte im Laserstrahl, die zum Teil durch Fokussieren

gesteigert wird, erzeugt ein Strahlungsfeld, das die Moleküle zur Absorption von zwei oder mehr Photonen veranlaßt. Ob der Mechanismus der Mehrphotonenanregung über virtuelle Zwischenzustände (gleichzeitige Absorption von mehreren Photonen) oder über reelle Zwischenstufen (sequentielle Mehrphotonenabsorption) erfolgt, muß am Einzelfall untersucht werden[3,4].

Das Ergebnis der Mehrphotonenabsorption ist ein angeregter Zustand der doppelten oder mehrfachen Energie eines Photons mit folgenden Vorteilen:

(a) Anregungsenergien im Vakuum-UV können ohne besondere Fenstermaterialien und Vakuumtechnologie erreicht werden,

(b) gemäß den Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung können bei der Zwei-Photonenabsorption angeregte Zustände mit gleicher Symmetrie wie der Grundzustand erreicht werden, im Gegensatz zur Ein-Photonenabsorption mit Licht der doppelten Energie.

Die Mehrphotonenabsorption ermöglicht die Untersuchung bisher unbekannter, hochangeregter Molekülzustände, bzw. die Bildung hochangeregter Photolysebruchstücke mit unbekannten Eigenschaften und interessantem chemischen Verhalten.
Sie stellt für den Photochemiker eine wichtige Ergänzung und Erweiterung der bisherigen Anregungsmethoden dar.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Photolyselichtquelle ein ArF-Excimer-Laser benutzt, der bei 193 nm (6,414 eV) emittiert. Bei einer Zwei-Photonenabsorption stehen 12,83 eV als Anregungsenergie zur Verfügung; das entspricht 96,65 nm, also einer Wellenlänge, für die normale Fenstermaterialien bereits nicht mehr durchlässig sind. Da die Dissoziationsenergie bei kleinen Molekülen in der Regel 5 eV nicht übersteigt, können durch Zwei-Photonenprozesse hochangeregte Photolysebruchstücke erzeugt und durch ihre Fluoreszenzemissionen nachgewiesen werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse basieren zum überwiegenden Teil auf der

Zwei-Photonenabsorption von kleinen Molekülen in der Gasphase. Ziel der Untersuchungen waren das bessere Verständnis der Photolyseprozesse und mehr Informationen über das Verhalten elektronisch angeregter Zustände von zweiatomigen Radikalen und Molekülen.

Die Haupthemen befassen sich mit:

(a) dem Imino-Radikal, das selektiv im $A^3\Pi$-Zustand gebildet wird,

(b) hochangeregten Rydberg- und Valenz-Zuständen von NO und ihrem Verhalten,

(c) der Bildung von angeregtem Cl_2 aus halogenierten Methanderivaten bzw. $COCl_2$.

Imino-Radikale im $A^3\Pi$-Zustand entstehen selektiv aus einer Reihe von NH-enthaltenden Substanzen, wobei die unterschiedliche Rotationsanregung der Produkte von Bedeutung ist und genauer analysiert wurde.
Mehrere angeregte NO-Zustände werden bei der Photolyse von NO_2 gebildet, deren Lebensdauern und Löschverhalten bisher nicht oder nur ungenau bekannt waren[5].

Ferner wurden bei der Photolyse von halogenierten Methanderivaten, wie $CHCl_3$ oder CCl_4, Emissionen von angeregten Cl_2-Zuständen beobachtet[6]. Die Identifizierung der Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme theoretisch berechneter Potentialkurven[7], wobei das Zusammenwirken von Theorie und Experiment positiv hervorgehoben werden sollte.

II. Versuchsanordnung

II. 1. Allgemeines

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur besteht im wesentlichen aus Photolyselichtquelle, Photolysegefäß und Nachweis-System.

Als Photolyselichtquelle wurde ein ArF-Excimer-Laser verwendet, der sich durch seine hohe Lichtintensität besonders effizient zur Photolyse einsetzen läßt.

Das Photolysegefäß, im folgenden auch Fluoreszenzzelle genannt, ist ein würfelförmiges Gefäß, das entlang der drei Hauptachsen durchgebohrt ist.

Das Nachweis-System besteht aus einem optischen Teil und der Elektronik. Das Fluoreszenzlicht der Photolyseprodukte aus der Photolysezelle wird im rechten Winkel zum Laserlicht durch einen Monochromator spektral zerlegt und mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Die weitere Signalverarbeitung erfolgt entweder in einem Boxcar-Integrator (Registrierung von Spektren) oder in einem Transienten-Recorder (Lebensdauer-Messungen).

Eine schematische Darstellung der gesamten Apparatur zeigt Abbildung II.1. Eine genaue Erläuterung der dort erwähnten und gekennzeichneten Teile folgt in den nächsten Kapiteln.

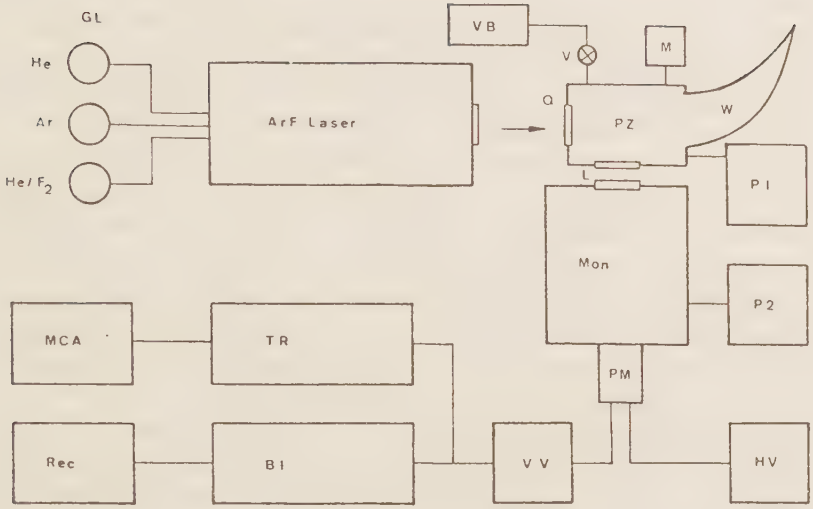


Abbildung II.1 : Schematische Darstellung der Apparatur:

GL	-	Gasversorgung des Lasers
VB	-	Vorratsbehälter für Substanzen
V	-	Nadelventil
M	-	Manometer der Photolysezelle
PZ	-	Photolysezelle
W	-	Wood'sches Horn
Q	-	Quarzfenster
L	-	Lithiumfluoridfenster
Mon	-	0,5m - VUV-Monochromator
P1,P2	-	Pumpen
PM	-	Photomultiplier
HV	-	Hochspannungsversorgung
VV	-	Vorverstärker
TR	-	Transienten-Recorder
MCA	-	Vielkanalanalysator
BI	-	Boxcar-Integrator
Rec	-	Linienschreiber .

II. 2. Laser

Der ArF-Excimer-Laser gehört zu einer neuen Klasse von gepulsten Gaslasern, die seit etwa 1975 ständig an Bedeutung gewinnt[8-10]. Seit 1978 gibt es ArF-Laser käuflich zu erwerben, wobei eine Weiterentwicklung der Technologie zu einer ständigen Verbesserung der Leistungsdaten führt.
In dieser Arbeit wurde der Excimer-Laser EMG 501 der Fa. Lambda-Physik, Göttingen, verwendet.
Die Laserwellenlänge beträgt 193,3 nm bei der Verwendung von einem $He/Ar/F_2$-Gemisch. Die Laserenergie beträgt maximal 250 mJ pro Blitz; bei einer Halbwertsbreite von ca. 15 ns entspricht das einer Ausgangsleistung von $\leq$ 17 MW. Typische Blitzenergien liegen bei 150 mJ (= 10 MW); das sind $1{,}5 \times 10^{17}$ Photonen pro Blitz oder 1×10^{25} Photonen pro Sekunde. Die Photonenenergie beträgt 6,414 eV oder 51.733 cm^{-1}. Diese Energie reicht aus, um fast alle chemischen Bindungen zu spalten, deren Bindungsenergien in der Regel zwischen 60 und 110 kcal/mol (2,6 - 4,8 eV) liegen. Hinzu kommt, daß durch die hohe Energiedichte des Laserstrahls Mehrphotonenabsorption wahrscheinlich wird, d.h. ein Molekül der bestrahlten Substanz geht durch Absorption eines Photons in einen angeregten Zustand über, der dann zerfallen könnte, aber bevor der Zerfall deutlich fortgeschritten ist, wird ein zweites Laserphoton absorbiert, was zu hochangeregten Dissoziationsprodukten führen kann; häufig wird auch die gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen diskutiert, um die beobachteten hochangeregten Photolysebruchstücke zu erklären. Diese Art nichtlinearer Optik wird bei Excimer-Lasern häufig beobachtet[3,4,11]. Eine zusammenfassende Darstellung der technischen Daten des ArF-Lasers gibt Tabelle II.1.

Tabelle II.1: Eigenschaften des ArF-Lasers[12].

Gesamtdruck	:	1800	mbar	$He/Ar/F_2$
Partialdrucke	:	1440	mbar	He
	:	350	mbar	Ar
	:	10	mbar	F_2
Laserwellenlänge	:	193,3	nm	
Photonenenergie	:	6,414	eV	
spektrale Bandbreite	:	0,6	nm	Halbwertsbreite
elektr. Energie	:	13,6	J	
Pulsdauer		15	ns	Halbwertsbreite
Pulsenergie	:	150	mJ	typ.
	:	250	mJ	max.
	:	$1,5 \times 10^{17}$	hν/Blitz	typ.
	:	$2,5 \times 10^{17}$	hν/Blitz	max.
Laserleistung	:	10	MW	typ.
	:	16,6	MW	max.
	:	1×10^{25}	hν/sec	typ.
	:	$1,6 \times 10^{25}$	hν/sec	max.
Pulsfrequenz	:	10	Hz	max.
	:	2-3	Hz	typ.
Strahlabmessung	:	30 x 6	mm^2	am Austrittsfenster
Divergenz	:	5	mrad	(vertikal)
	:	2	mrad	(horizontal)
Laserschüsse	:	ca. 40.000		bis zur halben Ausgangsleistung
	:	ca. 60.000		maximal für eine Gasfüllung

Das Prinzip der Edelgashalogenidlaser besteht, vereinfacht dargestellt, aus einem nicht bindenden oder schwach gebundenen Grundzustand $RX(X^2\Sigma^+)$ und gebundenen angeregten Zuständen RX^*, denen Potentialkurven ionischen Charakters zugrunde liegen (Abb. II.2) [9,10,13,14].

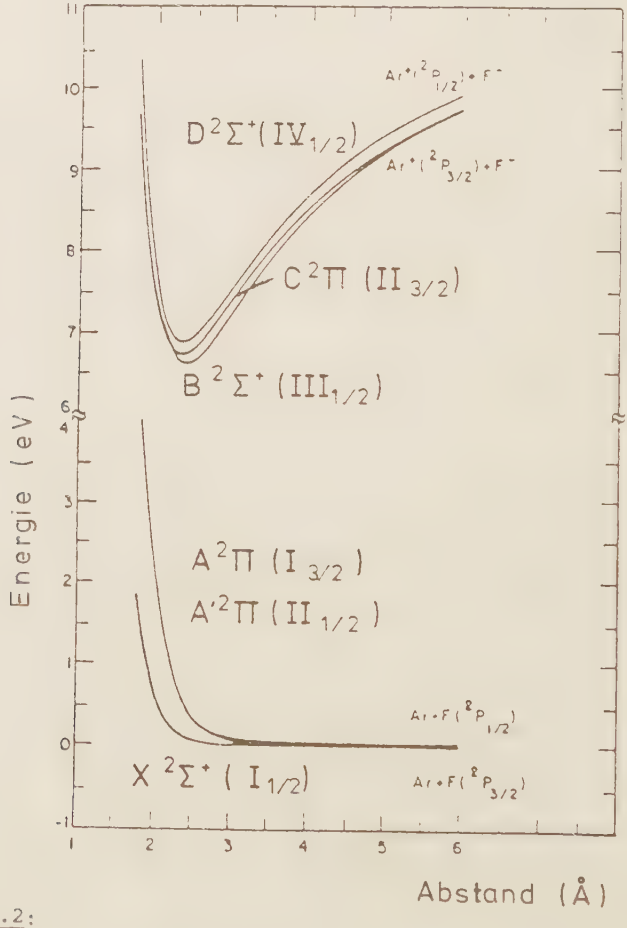


Abbildung II.2:
Berechnete Potentialkurven von ArF
(nach P.J. Hay und T.H. Dunning[14]).

Regt man ein Gasgemisch aus Ar, F_2 und He mit Hilfe einer elektrischen Entladung an, erhält man durch Elektronenstoß angeregte He-, Ar- und F-Atome bzw. Ionen, die den angeregten Komplex (Excimer) ArF^* über Sekundärreaktionen bilden können.
Ein vereinfachter Mechanismus für den ArF-Laser lautet[15-17]:

a) Erzeugung angeregter Atome bzw. Ionen

$$e^- + Ar \rightarrow e^- + Ar^* \qquad \text{(II. 1)}$$
$$e^- + He \rightarrow e^- + He^* \qquad \text{(II. 2)}$$
$$e^- + Ar \rightarrow 2e^- + Ar^+ \qquad \text{(II. 3)}$$
$$e^- + F_2 \rightarrow F + F^- \qquad \text{(II. 4)}$$
$$e^- + F_2 \rightarrow F^- + F^* \qquad \text{(II. 5)}$$

b) Energieübertragung auf Ar bzw. F

$$He^* + Ar \rightarrow Ar^* + He \qquad \text{(II. 6)}$$
$$He^* + F_2 \rightarrow F^* + F + He \qquad \text{(II. 7)}$$

c) Bildung des angeregten Komplexes

$$Ar^* + F_2 \rightarrow ArF^* + F \qquad \text{(II. 8)}$$
$$Ar^* + F \rightarrow ArF^* \qquad \text{(II. 9)}$$
$$Ar + F^* \rightarrow ArF^* \qquad \text{(II.10)}$$
$$Ar^+ + F^- \rightarrow ArF^* \qquad \text{(II.11)}$$

d) Lichtemission

$$ArF^* \rightarrow Ar + F + h\nu_L \ (193{,}3\ nm) \qquad \text{(II.12)}$$
$$ArF^* + h\nu_L \rightarrow Ar + F + 2h\nu_L \ (193{,}3\ nm) \qquad \text{(II.13)}$$

e) Löschreaktionen

$$ArF^* + M \rightarrow Ar + F + M \quad (M = He, Ar, F_2) \qquad \text{(II.14)}$$

Dabei beschreiben Rk II.12 die spontane und Rk II.13 die stimulierte Emission eines Photons.

Durch die elektrische Hochspannungsentladung werden mit einem Wirkungsgrad von einigen Prozent angeregte ArF-Moleküle gebildet, die zum Grundzustand emittieren. Da der Grundzustand $X^2\Sigma^+$ nicht oder nur schwach bindend ist, sind ideale Bedingungen für einen Laser gegeben, denn das untere Niveau ist praktisch nicht besetzt, so daß Besetzungsinversion leicht zu erreichen ist. Der die Laseremission erzeugende angeregte Molekülzustand ist der $B^2\Sigma^+$-Zustand. Die Excimerbildung erfolgt durch Annäherung von Ar^*- und F-Atomen (oder Ar + F^*).
In einer Art "harpoon"-Mechanismus[16,18] geht ein Elektron vom Argon auf das F-Atom über, und die gebildeten Ionen Ar^{*+} und F^- (bzw. Ar^+ und F^{*-}) nähern sich aufgrund der Coulomb-Anziehung weiter an und bilden bindende, angeregte Molekülzustände ($B^2\Sigma^+$, $C^2\Pi$, $D^2\Sigma^+$). Berechnungen des Übergangsmoments[14] zeigen, daß der B → X-Übergang etwa 50 mal stärker ist, als der gleichfalls erlaubte B → $A^2\Pi$-Übergang, der auf einer abstoßenden Potentialkurve endet[14]. Man spricht hier auch von einem sog. "bound-free"-Übergang mit einer größeren spektralen Bandbreite als beim B → X-Übergang, der zu den "bound-flat"-Übergängen zählt.

Bei ArF liegt das Minimum des B-Zustandes bei ca. 0,27 nm; die Emission zum Grundzustand endet auf dem waagrechten Teil der Potentialkurve (daher "bound-flat"-Übergang) und die spektrale Bandbreite ist sehr gering. Sie beträgt für das Fluoreszenzlicht ca. 2,5 nm; die spektrale Bandbreite des Laserlichts dagegen beträgt nur noch 0,6 nm (Halbwertsbreite)[19].

Das zeitliche Verhalten des Laserpulses kann durch eine Gausskurve mit einer Halbwertsbreite von ca. 15 ns beschrieben werden. Die Strahlungslebensdauer des angeregten ArF-Komplexes wird mit ca. 4 ns angegeben[12,14].

Die Einkopplung der elektrischen Energie in das Lasermedium ist nur während einer sehr kurzen Zeit möglich,

wenn der elektrische Widerstand des Gasgemisches klein wird, und die Entladung "durchbricht". Während dieser Zeit ist der Stromfluß maximal. Zur Verbesserung der Energieeinkopplung verwendet man in der Praxis die Technik der sog. "UV-Vorionisation"[8,12,17]. Über eine Funkenstrecke im Laserkanal wird UV-Strahlung erzeugt, die von Fluor oder den Edelgasen absorbiert wird, dabei entstehen Ionen, die den Durchbruch der Hauptentladung, die über eine Verzögerungsschaltung 100-800 ns später erfolgt, erleichtern. Mit Hilfe dieser Vorionisierung kann der notwendige Wert der Durchbruchsspannung auf ca. 30 kV begrenzt werden.

Das Prinzipschaltbild des Excimer-Lasers mit Vorionisation zeigt Abb. II.3. Es handelt sich dabei um die sog. Blümlein-Schaltung[20]. Die Hochspannung der Hauptentladung (HV) lädt über einen Ladewiderstand (R_L) die beiden Speicherkondensatoren der Hauptentladung (C_H), die sog. Bandleiter, auf. Die Bandleiter sind besonders induktionsarme Kupferplatten von ca. 86 x 44 cm^2 mit einer Speicherkapazität von 4 pF/cm^2. Bei einer Hochspannung von 30 kV sind 13,6 J elektrische Energie gespeichert. Gleichzeitig wird über einen 2. Stromkreis der Speicherkondensator der Vorionisierung (C_V) aufgeladen, der über die Funkenstrecke T2 mit dem Vorionisierungsstab verbunden ist. Der Vorionisierungsstab ist ein Keramikrohr mit vielen kleinen Funkenstrecken und befindet sich im Laserkanal oberhalb der beiden Elektroden E1 und E2 (Abb. II. 4a,b). Die Hochspannung wird im Rohrinnern bis zur Mitte geführt und breitet sich von dort durch Funken außen längs des Stabes zu beiden Enden hin aus. Die Absorption der UV-Strahlung, die von den Funken erzeugt wird, bewirkt eine Vorionisierung im Lasermedium entlang der Elektroden E1 und E2.

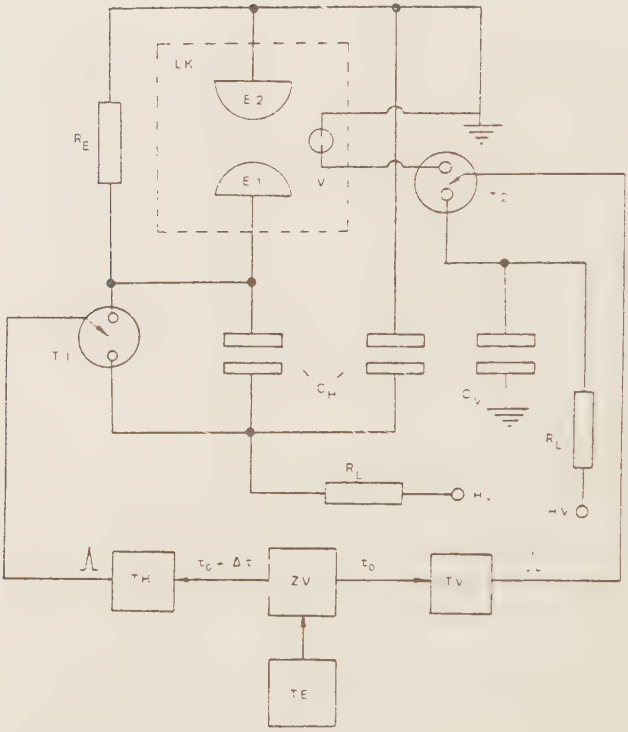


Abb. II. 3 :
Prinzipschaltbild der Blümlein-Anordnung[20] :
LK - Laserkanal, R_E - Überbrückungswiderstand, E1, E2 - Elektroden, V - Vorionisation, T1, T2 - Funkenstrecke (Thyratron), C_H - Bandleiter, C_V - Kondensator für Vorionisation, R_L - Ladewiderstand, HV - Hochspannung, TH, TV - Triggergeräte für Hauptentladung und Vorionisation, ZV - Zeitverzögerungseinheit, TE - Triggereinheit .

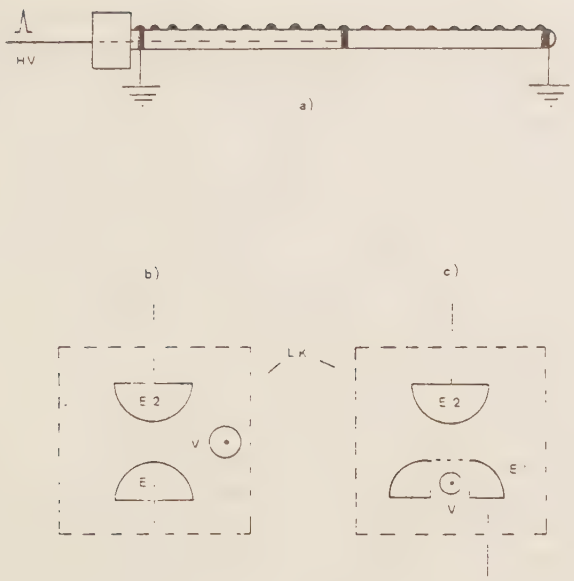


Abb. II. 4:
Schematische Darstellung der Vorionisation:
a) Vorionisierungsstab, b,c) Einbaumöglichkeiten
HV - Hochspannungsimpuls, LK - Laserkanal,
E1, E2 - Elektroden, V - Vorionisation.

Die Auslösung eines Laserblitzes erfolgt über einen Triggerimpuls, der extern oder intern gesteuert sein kann. Der Triggerimpuls wird in einer Zeitverzögerungseinheit aufgespalten und erzeugt nach der Zeit t_o einen Triggerimpuls im HV-Triggergerät der Vorionisierung; dieser Impuls zündet die Funkenstrecke T2, der Kondensator C_V entlädt sich über den Vorionisierungsstab. Mit der Verzögerung $t_o + \Delta t$ wird nun auch im HV-Trigger der Hauptentladung ein Impuls erzeugt, der die Funkenstrecke T1 durchschaltet. Der Kondensator C_H entlädt sich und die Hochspannung gelangt auf die Elektrodenplatte E1 im Laserkanal. Da die Gegenelektrode E2 auf Erdpotential

gehalten wird, bricht die Entladung im Laserkanal durch, es fließen kurzzeitig Ströme von einigen Kiloampère. Wichtig ist eine möglichst schnelle, d.h. induktionsarme, Umladung der Energie von den Bandleitern auf die Elektrode E1.
Die Verzögerungszeit Δt zwischen Vorionisierung und Hauptentladung ist zwischen 100 ns und 800 ns ohne Einfluß auf die Laserenergie[21].
Nach Ende der Umladung beginnt ein neuer Aufladungsprozeß der Bandleiter, wodurch die Wiederholfrequenz auf maximal 20 Hz begrenzt bleibt.

Eine Variante dieser Schaltung ist die Funkenstrecke der Vorionisierung in die geerdete Elektrode E2 zu integrieren (Abb. II. 4c). Der geschilderte Schaltkreis ist in Excimer-Lasern älterer Bauart gewöhnlich anzutreffen. Ein Nachteil dieser Schaltung ist der relativ große Aufwand (2 HV-Trafos, 2 HV-Trigger, Zeitverzögerung) und die wenig kompakte Bauweise durch die Bandleiter. Eine moderne Schaltungsvariante ist in Abb. II. 5 vorgestellt; es handelt sich um die sog. "LC-Inversion"-Methode[12].

Die Hochspannung lädt über den Ladewiderstand R_L die (meist 4) Ladekondensatoren C_L (typ.0,1 µF) auf. Ein Triggerimpuls läßt die Funkenstrecke T (Thyratron) durchschalten und die gespeicherte Energie fließt über eine Reihe paralleler Funkenstrecken auf die (ca. 20) Entladekondensatoren C_i (typ. 500 µF). Über diese Entladekondensatoren wird die Elektrode E1 aufgeladen bis die Durchbruchsspannung erreicht ist.
Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der Kopplung der Entladekreise. Es wird nur noch ein HV-Trafo und ein Thyratron benötigt; die Vorionisierung erfolgt beim Umladeprozess von C_L auf C_i automatisch, und die Zeitverzögerung ist durch die Wahl der Kapazitäten von C_i fixiert (ca. 200 ns), so daß der Impulsverzögerungsgenerator ein-

gespart werden kann. Die maximale Pulsfrequenz dieser Anordnung liegt bei 10 Hz.
Die in Tabelle II. 1 angegebenen Leistungsdaten beziehen sich auf den zuletzt geschilderten Lasertyp.

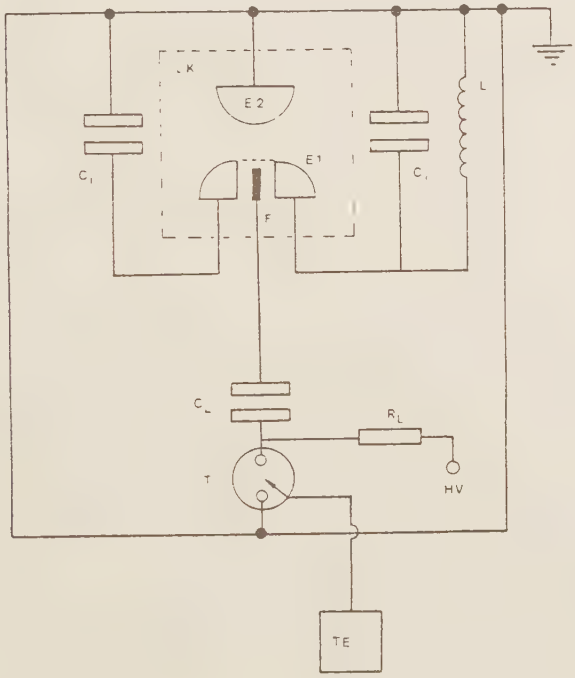


Abbildung II. 5:
Prinzipschaltbild der "LC-Inversion"-Anordnung[12]:
LK - Laserkanal, C_i - Entladekondensatoren, L - induktiver Widerstand, F - Funkenstrecke der Vorionisation, E1, E2 - Elektroden, C_L - Aufladekondensatoren, T - Thyratron, R_L - Ladewiderstand, HV - Hochspannung, TE - Triggereinheit.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen noch einige allgemeine Anmerkungen zum Aufbau des Lasers gemacht werden.

Der Laserkanal selbst besteht aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), da dieser Werkstoff nicht von Fluor zersetzt wird. Die Elektroden sind aus Edelstahl und besitzen ein spezielles Profil, um Überschläge bzw. Funken zu vermeiden [12].
Da beim Betrieb des Lasers Fluoratome durch Sekundärreaktionen und Reaktion an und mit der Gefäßwand verbraucht werden, ist es nötig, das Gasgemisch auszutauschen. Dazu benutzt man eine eingebaute Umwälzpumpe, die das Kanalvolumen (ca. 2 Liter) kontinuierlich abpumpt und durch unverbrauchtes Gasgemisch aus einem 30 Liter Vorratstank ersetzt.
Nach etwa 40.000 Laserblitzen ist die Energie pro Laserblitz auf 50% abgefallen; nach etwa 60.000 Laserblitzen ist die Gasfüllung in der Regel zu erneuern.

Die Optik des ArF-Lasers ist recht unkompliziert, da diese Art Laser als "Superstrahler"[22] bezeichnet wird. Die Laserkammer ist an beiden Enden mit CaF_2-Fenstern (Ø = 34 mm, d = 4 mm) verschlossen. Ein dielektrisch beschichteter Spiegel mit einer Reflexion von mehr als 96 % bei 193,3 nm reflektiert das Laserlicht am hinteren Ende, so daß vorn am Auskoppelfenster etwa die doppelte Laserenergie austritt als ohne Endreflektor.
Ein Verschmutzen der Fenster durch Verunreinigungen im Lasergas, Reaktionsprodukte oder Elektrodenabbrand konnte durch gelegentliches Polieren der CaF_2-Fenster behoben werden.

Die Messungen der Laserenergie wurden mit einem pyroelektrischen Detektor (Fa. Gentech, Modell ED 500) durchgeführt und auf einem 100 MHz Speicheroszilloskop zur Auswertung festgehalten. Zur Variation der Laserenergie bei einigen Experimenten wurden zwei Abschwächer (Fa. Oriel, T1 = 43%, T2 = 9,5%) eingesetzt; zusätzlich konnte die Laserenergie in geringen Grenzen durch Änderung der Hochspannung variiert werden.

Die Puls-zu-Puls-Schwankungen der Laserenergie sind recht hoch (ca. $\pm$ 15% bei 2 Hz), was bei Experimenten mit Mehrphotonenabsorption zu Problemen führt, da die Intensität der beobachteten Fluoreszenzemission quadratisch von der Laserintensität abhängt. Die verwendete Pulsfrequenz für den Laser lag bei 2-3 Hz; oberhalb von 4 Hz beginnt die Laserintensität abzusinken, und die Intensitätsschwankungen nehmen zu.
Wenn es besonders auf konstante Laserenergie ankam, wurden auch langsamere Pulsfrequenzen als 2 Hz verwendet.

II. 3. Photolysezelle

Die Photolysezelle wurde aus einem Edelstahlwürfel mit 12 cm Kantenlänge gefertigt. Die entlang der drei Hauptachsen verlaufenden zylindrischen Durchbohrungen haben einen Durchmesser von 6 cm, so daß der Innenraum der Zelle etwa 900 cm^3 beträgt. Jede der sechs Würfelseiten ist mit einem Teilkreis versehen, der acht Gewindebohrungen aufweist; zwischen Teilkreis und Durchbohrung liegt konzentrisch eine O-Ring-Nut von 0,6 cm Durchmesser. Ausgerüstet mit speziell gefertigten Anschlußflanschen, die mit je einem Viton-O-Ring gedichtet und mit M5-Inbusschrauben am Würfel gehalten werden, können die Seitenflächen des Würfels für verschiedene Aufgaben variabel eingesetzt werden. Eine gebräuchliche Konfiguration zeigt Abb. II. 6.

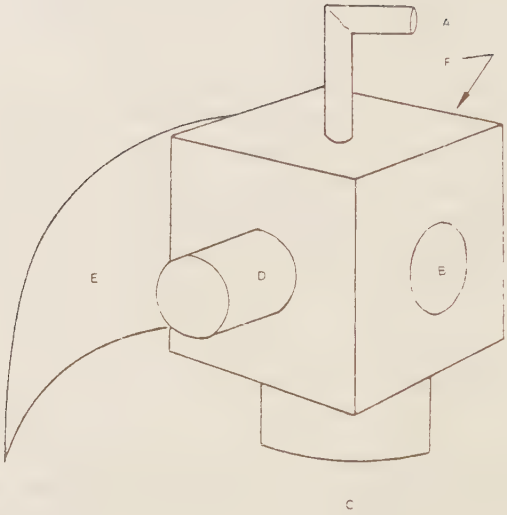


Abbildung II. 6: Gesamtansicht der Photolysezelle mit Anschlußflanschen: A - Gaseinlaß, B - Quarzfenster, C - Pumpstutzen, D - Anschluß für Druckmessgerät, E - Wood'sches Horn, F - Monochromatoranschluß (verdeckt).

Das Laserlicht fällt seitlich durch ein Quarzfenster(B) (Ø = 5 cm) in das Photolysegefäß; gegenüber ist ein Wood'sches Horn (E) aus Glas angebracht, um das Laserstreulicht zu vermindern. Auf der Oberseite des Würfels befinden sich mehrere Gaseinlässe und ein Anschluß für ein Druckmessgerät. Das zu photolysierende Gas strömt durch Edelstahlkapillarleitungen (Ø = 6 mm) in die Zelle; der Partialdruck wird über ein Nadelventil (Fa. Hoke) geregelt.

Bei Experimenten mit Zusatzgasen wie He oder Ar werden diese über separate Leitungen und Nadelventile bis zur Zelle geführt. Alle Anschlüsse und Leitungsverbindungen wurden durch Edelstahlrohrverschraubungen (Fa. Hoke, Gyrolok) oder Kleinflansche (Fa. Leybold) hergestellt. Die Druckmessung erfolgt über zwei kapazitive Druckaufnehmer (MKS Baratron), einmal für den Bereich 10^{-4} bis 1 Torr und für den Bereich 10^{-2} bis 100 Torr. Auf der Unterseite der Zelle befindet sich der Pumpstutzen (C). Der Pumpstand ist vibrationsfrei über einen Federungskörper aus Edelstahl mit dem Gefäß verbunden und besteht aus Absperrventil, Kugelkühlfalle, Diffusionspumpe und Rotationspumpe (alle Fa. Leybold). Damit konnte die Zelle auf besser als 10^{-5} Torr evakuiert werden, normalerweise wird nur mit der Rotationspumpe evakuiert, und man erreicht dann einige Millitorr Endvakuum. Die Leckrate wurde mehrfach über Nacht bestimmt; sie betrug 2×10^{-5} Torr l sec^{-1}, was darauf schließen läßt, daß keine Lecks in der Anordnung selbst vorhanden waren. Der Restdruck ist durch die Pumpleistung und die Rückdiffusion aus der Rotationspumpe gegeben.
Um Rückdiffusion des Oels aus der Rotationspumpe zu vermindern, wurde, wenn erforderlich, die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Zelle besaß keinen Kühlmantel, so daß alle Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

Die Fluoreszenzemissionen werden im rechten Winkel zum eingestrahlten Laserlicht beobachtet; dazu ist die Photolysezelle an einen 0,5 m Vakuum-UV-Monochromator (Minuteman 305 M) angeflanscht. Die Photolysezelle besitzt ein LiF-Fenster (Ø = 2,5 cm), das mit Epoxidkleber (Uhu plus endfest 300) von außen auf den Anschlußflansch geklebt ist. Der Monochromator verfügt über ein LiF-Fenster vor dem Eintrittsspalt. Die Verbindung zwischen Zelle und Monochromator stellen zwei halbkreisförmige Klammern her,

die miteinander zu einer ringförmigen Halterung verschraubt werden. Ein unterhalb des Eingangsspaltes angebrachtes Winkeleisen hält das Gewicht der Zelle zusätzlich, damit der Anschlußflansch entlastet wird.

Der Zwischenraum zwischen den beiden LiF-Fenstern wird bei Messungen im Vakuum-UV mit Stickstoff gespült. Die sechste Seite der Zelle ist mit einem Anschlußflansch für die Druckmessung versehen. Hier wurde in der Regel einer der beiden MKS-Drucktransmitter angeschlossen. Das zu untersuchende Gas wurde strömend dosiert; der Druck lag zwischen 50 und 250 mTorr. Bei einer Pumpleistung von 14 m^3/h (bei 100-200 mTorr) wird der Inhalt der Photolysezelle (ca. 1300 cm^3 mit Zuleitungen) dreimal pro Sekunde ausgetauscht, d.h. die mittlere Verweilzeit der Gasmoleküle im Reaktionsgefäß beträgt etwa 230 msec. Bei den verwendeten Pulsfrequenzen (2-3 Hz) wird der Gefäßinhalt zwischen zwei Laserblitzen etwa 1-2 mal ausgetauscht; dadurch soll verhindert werden, daß gebildete Bruchstücke weiter photolysiert werden.

II. 4. Nachweissystem (Optik)

Nachgewiesen wurde die Fluoreszenz der angeregten Photolyseprodukte im Wellenlängenbereich von 130-800 nm, wobei besonders der Vakuum-UV-Bereich (λ < 200 nm) interessant war.
Wellenlängen unter 130 nm konnten nicht untersucht werden, da Gitter und Spiegel des Vakuum-UV-Monochromators wahrscheinlich durch rückdiffundiertes Oel aus dem Pumpstand verunreinigt waren.

Die Beobachtung der Fluoreszenz erfolgte mit einer Monochromator-Photomultiplier-Kombination im rechten Winkel zum eingestrahlten Laserlicht. Der Gittermonochromator (Minutemann 305 M) besitzt eine Brennweite von 0,5 m und

ist über einen Diffusions-Pumpstand (Fa. Leybold) auf besser als 10^{-5} Torr zu evakuieren. Gitter und Spiegel sind in Czerny-Turner-Anordnung montiert. Das Fluoreszenzlicht aus dem Reaktionsgefäß trifft spektral zerlegt auf die Kathode des Photomultipliers, der am Austrittsspalt des Monochromators fest angeflanscht ist. Proportional zur Intensität des Fluoreszenzlichtes wird an der Anode des Photomultipliers ein Stromfluß gemessen, der durch die Messelektronik verstärkt und weiterverarbeitet wird.

Für den Monochromator standen drei Gitter zur Verfügung, die für verschiedene Wellenlängen "geblazed" waren, entsprechend wurden für den Nachweis in verschiedenen Wellenlängenbereichen passende Photomultiplier verwendet; die am häufigsten benutzten Kombinationen gibt Tabelle II. 2 an.

Tabelle II.2 : Verwendete Gitter-Photomultiplier-Kombinationen und Betriebsdaten.

Nr.	Wellenlänge λ/nm	Gitter[a] λ_{blaze}/nm	Photomultiplier Hersteller Typ	Hochspannung Volt	Dunkelstrom pA	Verstärkung[a] (x 10^6)
1	110 - 200	150 nm	EMR 541G08-18	2500	3	1,6
2	110 - 200	150 nm	EMR 541N09-14	2500	3	0,9
3	180 - 500	300 nm	EMI 9789 QB	1100	14	7,0
4	400 - 850	600 nm	RCA C31034 A	1440	10 b)	1,0
5	400 - 800	600 nm	EMI 9658 R	900	50 b)	2,0

a) Herstellerangabe
b) gemessen bei - 40 °C, alle anderen bei Raumtemperatur

Bei den Kombinationen 1 und 2 wurde der Monochromator evakuiert und der Photomultiplier, der ein LiF-Fenster besitzt, direkt an den Ausgangsspalt angeflanscht. Eine O-Ring-Dichtung sorgt für eine licht- und vakuumdichte Verbindung, so daß ein zusätzliches LiF-Fenster und ein N_2-gespülter Zwischenflansch eingespart werden konnte. Das Maximum der spektralen Empfindlichkeit lag bei 165 nm. Bei Kombination 3 befand sich ein Quarzfenster zwischen Ausgangsspalt und PM-Kathode, die maximale spektrale Empfindlichkeit lag bei 370 nm. Kombination 4 wurde für den sichtbaren Bereich benutzt. Der Photomultiplier befand sich in einem thermoelektrisch gekühlten Gehäuse (- 40 °C), um den Dunkelstrom zu erniedrigen.
Ein beheiztes Thermopane-Fenster vor der PM-Kathode läßt nur Licht oberhalb von 300 nm passieren. Um Licht von höheren Ordnungen zu eliminieren, wurde ein Kantenfilter (Schott WG 475) vor dem Ausgangsspalt in den Strahlengang gebracht, wenn Messungen oberhalb von 600 nm durchgeführt wurden. Das Maximum der spektralen Empfindlichkeit lag bei ca. 600 nm. Oberhalb von 800 nm nimmt die Nachweisempfindlichkeit drastisch ab.

Der Monochromator wird von einem Synchronmotor angetrieben, der das Gitter über eine Welle mit einer wählbaren Geschwindigkeit dreht. Die exakte Wellenlängenanzeige wurde für alle Gitter-PM-Kombinationen mit den bekannten Hg-Atomlinien eines Quecksilberlämpchens überprüft; mit dem gleichen Lämpchen wurde auch das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Spaltbreite bestimmt (Abb. II. 7).

Die lineare Dispersion des Monochromators beträgt 16,7 Å/mm. Bei einer Spaltbreite von 500 µ werden entsprechend 8,3 Å auf die Photokathode abgebildet, bei 20 µ Spaltbreite ist das Auflösungsvermögen in der ersten Ordnung besser als 0,6 Å.

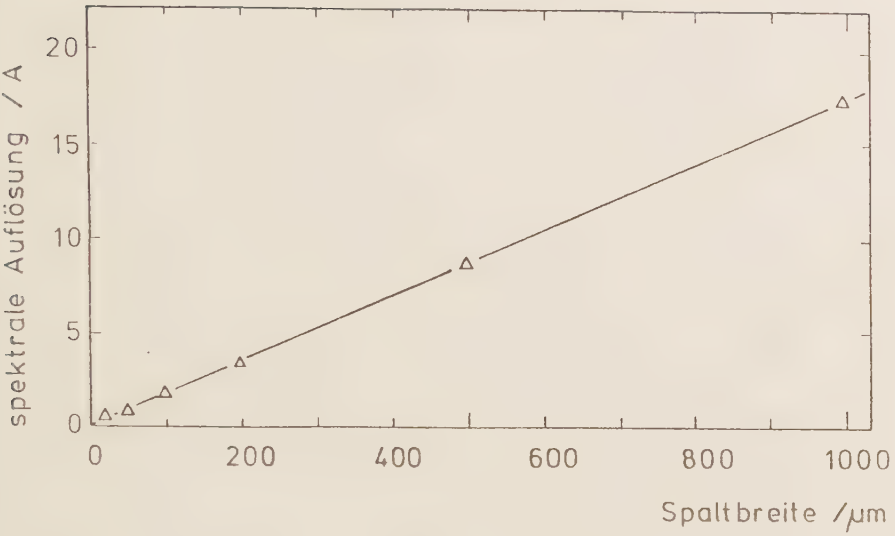


Abbildung II. 7:
Auflösungsvermögen des Vakuum-UV-Monochromators (gemessen bei 184,95 nm).

Die spektrale Empfindlichkeit der Gitter-Photomultiplier Kombination 3 wurde im Bereich von 200-580 nm bestimmt[23]; das Ergebnis zeigt Abb. II. 8. Dort ist die relative spektrale Empfindlichkeit $g(\lambda)$, normiert auf das Maximum bei 370 nm, logarithmisch gegen die Wellenlänge λ aufgetragen.

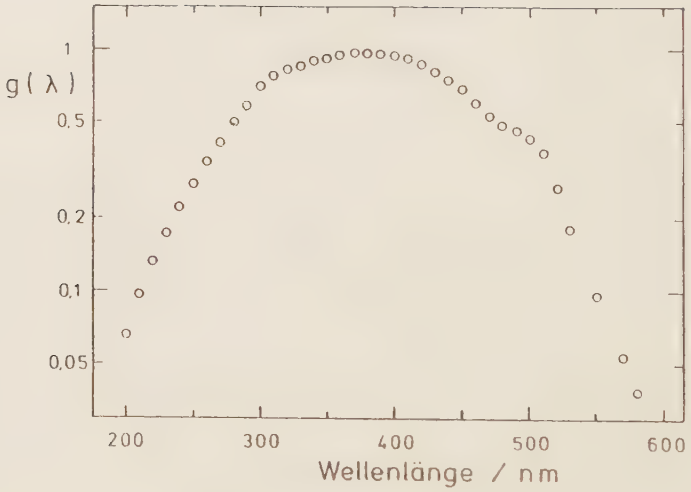


Abbildung II. 8: Relative spektrale Empfindlichkeit der Gitter-Photomultiplierkombination Nr. 3 im Bereich von 200-580 nm[23] (gemessen mit einer D_2-Eichlampe, Optronic Laboratories Modell UV 40, von 200-400 nm und einer Wolfram-Lampe von 250-580 nm).

II. 5. Nachweissystem (Elektronik)

Der Nachweis von angeregten Teilchen durch ihre charakteristischen Fluoreszenzemissionen ist bei gepulsten Systemen an eine exakte zeitliche Abstimmung von Anregungsvorgang und Nachweisvorgang geknüpft. Wie in Abb. II.9 gezeigt, wird über den Haupttrigger (HT) ein Triggersignal an die Zeitverzögerungseinheit (ZV) gegeben, mit einer internen Verzögerung von t_o = 50 ns wird das Triggersignal an den Laser weitergeleitet. Im Laser vergehen 800 $\pm$ 5 ns bis zur Erzeugung des Laserblitzes. Die Photolyse läuft spontan ab, d.h. die angeregten Photolysebruchstücke entstehen mit dem Laserblitz, so daß die Nachweiselektronik erst ca. 800 ns nach dem Triggerimpuls reagieren muß. Das wird über die Zeitverzögerungseinheit gesteuert. Ein zweiter Triggerimpuls mit einer Verzögerung von $t_o + \Delta t$ triggert den Boxcar-Integrator (BI) bzw. den Transienten-Recorder (TR). Die Verzögerungszeit liegt in der Regel bei Δt = 600 ns, so daß eine gewisse Zeit vor Einsetzen der Fluoreszenz mit dem Nachweis begonnen wird.

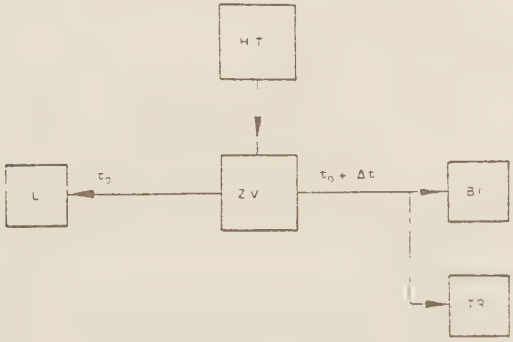


Abbildung II. 9:
Prinzipschaltbild der Triggerelektronik:
HT - Haupttrigger, ZV - Zeitverzögerungseinheit, L - Laser, BI - Boxcar-Integrator, TR - Transienten-Recorder.

Der Anodenstrom des Photomultipliers ist der eigentliche Träger der Messinformation. Die Weiterverarbeitung des Signals kann auf zwei Arten erfolgen, da das Signal prinzipiell zwei charakteristische Informationen enthält:
a) die integrale Signalintensität I als Funktion der Wellenlänge des Monochromators λ, also das Spektrum, und
b) das zeitliche Verhalten der Signalintensität I (t) bei konstanter Wellenlänge. Um diese beiden unterschiedlichen Informationen zu gewinnen, werden zwei separate Nachweissysteme benutzt, die im folgenden beschrieben werden.

a) Registrierung von Spektren:
Der Anodenstrom des Photomultipliers wird in einem Vorverstärker (Fa. PAR, Modell 115) verstärkt und auf den Eingang des Boxcar-Integrators (Fa. PAR, Modell 162, 165) gegeben. Der Boxcar-Integrator registriert den Stromimpuls eines jeden Laserschusses nur während einer beschränkten Zeit nach dem Laserblitz, wenn die Fluoreszenz erwartet wird, d.h. der Eingangsverstärker des Boxcar-Integrators wird über eine elektronische Schaltung, das sog. "Gate" (Tor), zu ganz bestimmten Zeiten ein- und wieder ausgeschaltet, nur während dieser Zeit wird die Messinformation in Form eines Stromimpulses akzeptiert und verarbeitet. Gegenüber herkömmlicher Methoden (z.B. Elektrometerverstärker) bedeutet dies eine erhebliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhaltens. Abb. II.10 verdeutlicht das zeitliche Aufeinanderfolgen der Ereignisse nach dem Triggerimpuls bis zur Registrierung des Signals.
Nachdem ein Messzyklus abgelaufen ist, wird das verstärkte Signal auf den Schreiber gegeben und der nächste Triggerimpuls erwartet. Variiert man nun langsam die Wellenlänge, erhält man ein Spektrum, d.h. die Abhängigkeit der Intensität des Fluoreszenzlichtes von der Wellenlänge.

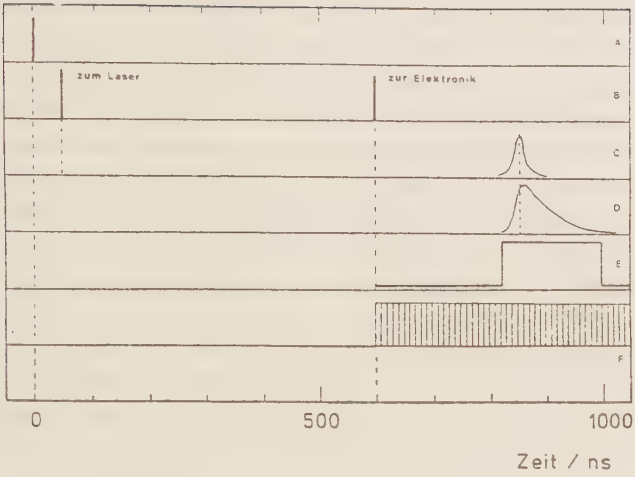


Abbildung II.10: Schematische Darstellung der zeitlichen Abfolge aller Vorgänge im Anschluß an einen Triggerimpuls:

A - Haupttriggerpuls

B - Zeitverzögerungseinheit Δt = 550 ns

C - Laserblitz (stark vergrößert)

D - Fluoreszenzsignal (exponentieller Abfall mit Lebensdauer τ

E - Boxcar-Tor zur Erfassung der gesamten Fluoreszenz

F - Transienten-Recorder (10 ns pro Kanal) für zeitaufgelöste Messungen.

b) Zeitaufgelöste Messungen:
Nachdem das Fluoreszenzspektrum registriert wurde, kann man zeitaufgelöste Messungen bei konstanter Wellenlänge durchführen, um für eine charakteristische Emission die Lebensdauer des emittierenden Teilchens in Abhängigkeit vom Druck zu erhalten. Der Monochromator wird dazu auf die Wellenlänge der zu untersuchenden Bande abgestimmt, und das Ausgangssignal des Vorverstärkers auf den 50 Ω-Eingang des Transienten-Recorders (Biomation, Modell 8100) gegeben. Dort wird die Signalintensität I in Abhängigkeit von der Zeit t in Schritten von 10 ns registriert und digital gespeichert. Der Transienten-Recorder verfügt über 2048 Kanäle, so daß bis 20,48 µsec nach dem Triggerimpuls das eintreffende Signal registriert wird. Der Transienten-Recorder enthält nach einem Meßzyklus die Information über das Zeitverhalten der Fluoreszenzemission, die infolge eines Laserblitzes entstanden ist.
Diese Information wird nun an den Vielkanalanalysator (Fa. Tracor Northern, Modell NS-575) weitergegeben. Die Dauer des digitalen Datentransfers für die 2048 Kanäle des Transienten-Recorders beträgt 20,48 msec. Der Vielkanalanalysator summiert die Daten für eine Vielzahl von Laserschüssen, wobei die Information aus einem Zeitintervall immer im gleichen Kanal aufsummiert wird bis ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis erreicht ist. Der zu jedem Zeitintervall gehörende Intensitätswert wird logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Man erhält die sogenannte Abklingkurve $\ln I = f(t)$, die im Idealfall eine Gerade darstellt.
Aus der Steigung der Geraden ermittelt man die Lebensdauer τ des emittierenden Zustands. Diese Lebensdauer ist eine Funktion des Drucks, und aus mehreren Messungen bei verschiedenen Drücken kann man eine Auftragung $\tau^{-1} = f(p)$ gewinnen. Die Auftragung ergibt üblicherweise eine

Gerade und liefert zwei für die Kinetik des Systems wichtige Daten; einmal kann aus der Extrapolation für $p \to 0$ die Strahlungslebensdauer τ_o des emittierenden Zustands bestimmt werden, und zweitens ist die Steigung der Geraden ein Maß für die Wirksamkeit von Löschreaktionen. Man erhält die Geschwindigkeitskonstante $k_q(M)$ für die Löschung des angeregten Zustands.
Die Methode ist durch die Zeitauflösung des Transienten-Recorders auf 10 ns begrenzt; schnellere Vorgänge lassen sich nicht mehr erfassen und bei Abklingvorgängen mit Lebensdauern unter 50 ns ist eine Korrektur der gemessenen Lebensdauer nötig, da der Anregungsprozess durch den Laser (HWB 15 ns) und die Zeitkonstante der Elektronik (speziell Photomultiplier und Vorverstärker) das zeitliche Verhalten des Fluoreszenzsignals verfälschen.

III. Photolyse von Ammoniak und NH enthaltenden Derivaten

III. 1. Allgemeines

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ammoniakphotolyse (NH_3 und ND_3) beschrieben. Dabei soll besonders auf den Bildungsmechanismus des angeregten NH- bzw. ND-Radikals im $A^3\Pi$-Zustand eingegangen werden.

Begleitende Untersuchungen galten dem Hydrazin (N_2H_4) und der Stickstoffwassersäure (HN_3), sowie dem Methylamin (CH_3NH_2), denn es sollten Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede im photochemischen Reaktionsverhalten untersucht werden. Besonderes Interesse fand die quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität, ein Hinweis auf Mehrphotonenabsorption.

III. 2. NH_3

Die UV-Photolyse von NH_3 bzw. ND_3 zählt zu den am häufigsten untersuchten photochemischen Systemen in der Chemie[1]. Einige photochemische Primärprozesse der NH_3-Photolyse sind in Tabelle III. 1 zusammengestellt.

Wie die bisher bekannten experimentellen Daten andeuten, folgt die Photolyse von Ammoniak der Spinerhaltungsregel, denn die spinverbotenen Primärreaktionen (Rk III.3 und Rk III.6) wurden nicht beobachtet[1].

Tabelle III.1: Primärprozesse bei der Photolyse von NH_3.

	Energie (eV)	thermodynam. Grenzwellenlänge λ/nm	
$NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2(\tilde{X}\ ^2B_1) + H$	4,40	282	(III. 1)
$\rightarrow NH_2(\tilde{A}\ ^2A_1) + H$	5,69	218	(III. 2)
$\rightarrow NH\ (X\ ^3\Sigma^-) + H_2$	3,98	311,5 *	(III. 3)
$\rightarrow NH\ (a\ ^1\Delta) + H_2$	5,54	224	(III. 4)
$\rightarrow NH\ (b\ ^1\Sigma^+) + H_2$	6,94	179	(III. 5)
$\rightarrow NH\ (A\ ^3\Pi) + H_2$	8,03	155 *	(III. 6)
$\rightarrow NH\ (c\ ^1\Pi) + H_2$	9,35	132,6	(III. 7)
$\rightarrow NH\ (X\ ^3\Sigma^-) + H + H$	8,58	144,5	(III. 8)
$\rightarrow NH\ (a\ ^1\Delta) + H + H$	10,10	123	(III. 9)
$\rightarrow NH\ (b\ ^1\Sigma^+) + H + H$	11,40	109	(III.10)
$\rightarrow NH\ (A\ ^3\Pi) + H + H$	12,28	101	(III.11)

* spinverbotener Prozess

Das Absorptionsspektrum von NH_3 zeigt von 170-217 nm eine breite Bande mit Vibrationsstruktur. Sie gehört zum Übergang $\tilde{A}\ ^1A_2'' \leftarrow \tilde{X}\ ^1A_1'$ [24,25].
Die Vibrationsstruktur entsteht durch die Anregung der ν_2'-Schwingung ("out-of-plane") des Ammoniaks im $\tilde{A}$-Zustand. Der Grundzustand ist pyramidal (C_{3v}-Symmetrie). Die Absorption eines Photons im Bereich von 170 - 217 nm führt zum planaren $\tilde{A}$-Zustand (D_{3h}-Symmetrie)[26,27].
Dieser Zustand ist prädissoziiert, wie die diffuse Rotationsstruktur der ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$)-Banden zeigt[26].

Die "out-of-plane"-Schwingung ν_2' besitzt die maximale Intensität für $\nu_2' = 6$ bei 6,39 eV. Diese Energie ist praktisch in Resonanz mit der Energie der ArF-Laserphotonen (6,41 eV), so daß als erster Schritt bei der ArF-Laserphotolyse von NH_3 die Reaktion

$$NH_3\ (\tilde{X}\,^1A_1') + h\nu_L \rightarrow NH_3^*\ (\tilde{A}\,^1A_2''; \nu_2' = 6) \qquad \text{(III.12)}$$

angenommen werden kann.
Der Absorptionskoeffizient beträgt $\sigma_{193}\ (NH_3) = (300 \pm 100)$ $cm^{-1}\ atm^{-1}$; eine genauere Angabe ist nicht möglich, da die Laserwellenlänge auf der steilen Flanke der Vibrationsbande $\nu_2' = 6$ liegt[25]. Eine Abschätzung mit dem Lambert-Beer'schen-Gesetz zeigt, daß für 0,1 Torr NH_3 ($3{,}2 \times 10^{15}$ Moleküle/cm^3) in der Zelle etwa 4% des Laserlichtes auf einem Zentimeter absorbiert werden; das entspricht bei einer Blitzenergie von 50 mJ /cm^2 ca. 2×10^{15} Photonen/cm^3. D.h. rund 60% der NH_3-Moleküle absorbieren ein Photon. Die Gefahr von Sättigungseffekten ist daher gegeben und muß beachtet werden.

Im folgenden soll auf die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen eingegangen werden, sowie die Resultate vorgestellt werden. Das benutzte NH_3 (Fa.Linde, Reinheit 99,999%) wurde ohne weitere Reinigungsmethoden über ein Dosierventil strömend in die Fluoreszenzzelle gegeben.
Bei den hier durchgeführten Fluoreszenzuntersuchungen werden unterhalb von 200 nm keine Emissionen beobachtet. Im Bereich zwischen 200 und 500 nm trat die NH-Emission $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ auf.
Dabei wurden vier Vibrationsbanden registriert:
(1,0) bei 305 nm, (0,0) bei 336 nm, (1,1) bei 337 nm, (0,1) bei 375 nm.
Die weitaus stärkste Bande stellte der (0,0)-Übergang dar, auf den sich das weitere Interesse konzentrierte. Im Spektrum der (0,0)-Bande um 336 nm ist im P-Zweig noch die (1,1)-Bande enthalten. Ein Intensitätsvergleich ergibt ein Ver-

hältnis von > 50 : 1 zugunsten der (0,0)-Bande. Die Franck-Condon-Faktoren (q_{oo} = 0,9997 und q_{11} = 0,9997) und die Übergangswahrscheinlichkeiten A(0,0)= 2,5 x 10^6 sec^{-1} und A(1,1)= 2,4 x 10^6 sec^{-1} [28,29] sind etwa gleich, so daß der Schwingungsgrundzustand mehr als 50 mal stärker bevölkert wird als v' = 1.

Ein Spektrum der (0,0)-Bande des NH(A → X) Systems ist in Abb. III.1b dargestellt. Deutlich sind die Rotationslinien des P- und R-Zweiges zu erkennen. Zum Vergleich ist in Abb.III.1a ein Spektrum des gleichen Übergangs gezeigt, das in einer Mikrowellenentladung erzeugt wurde (0,4 Torr NH_3 und 0,6 Torr Ar).

Betrachtet man die Rotationsstruktur der Spektren in Abb. II.1a) und b) genauer, so stellt man einen bemerkenswerten Unterschied fest. Bei der Mikrowellenentladung (a) emittieren Rotationsniveaus mit niedrigen Rotationsquantenzahlen am stärksten, für höhere N'-Werte fällt die Intensität in P- und R-Zweig rasch ab. Der Peak bei 337 nm gehört zum zweiten positiven System von N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), da in der Entladung N_2-Spuren nicht zu vermeiden sind.
Das durch Laserphotolyse von NH_3 erzeugte NH-Spektrum (b) ist frei von dieser störenden Emission; der Peak bei 337 nm besteht zum Teil aus dem Q-Zweig des (1,1)-Übergangs, der ca. 50 mal schwächer ist als Q(0,0).
Die Intensität der Rotationslinien des (0,0)-Übergangs im P- und R-Zweig zeigt eine ungewöhnliche Verteilung mit einem Maximum bei N' = 9 und einem starken Intensitätsabfall für N' > 14.
Normalerweise deutet ein jäher Intensitätsabfall in einer Serie von Rotationslinien auf Prädissoziation hin, und auch im NH-Zustand A $^3\Pi$,v' = 0 ist Prädissoziation beobachtet worden, aber erst ab N' = 25, so daß diese Erklärung hier nicht anwendbar zu sein scheint[30,31].

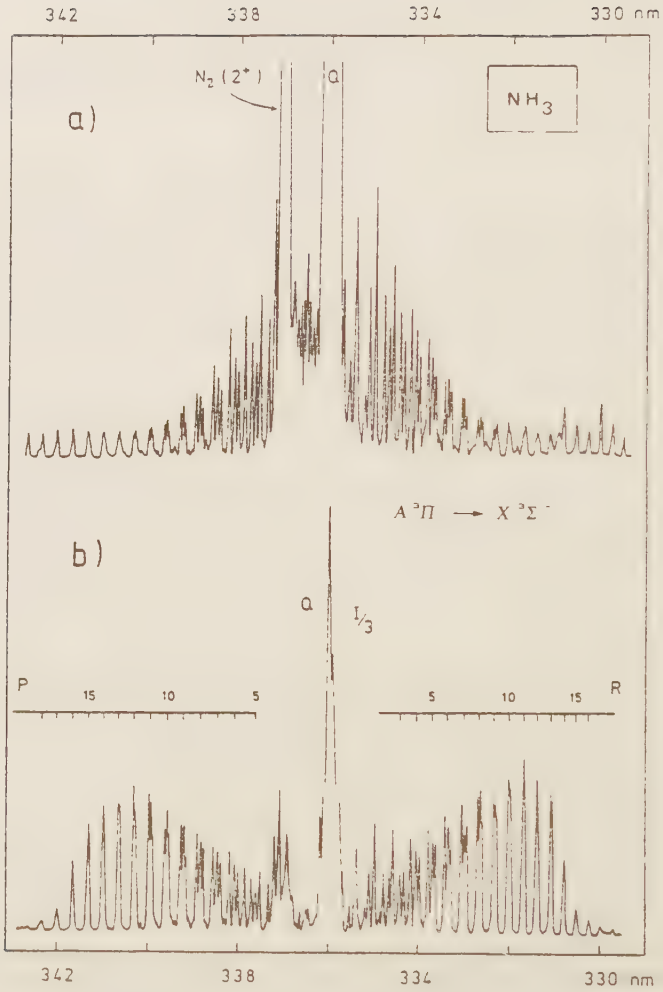


Abbildung III.1: Spektrum von NH($A\,^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$), (0,0)-Bande :
(a) erzeugt mit einer Mikrowellenentladung (0,4 Torr NH_3 und 0,6 Torr Ar),
(b) erzeugt mit dem ArF-Excimer-Laser (0,1 Torr NH_3).

Abb. III.2 zeigt die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzintensität; man erkennt deutlich den typischen Kurvenverlauf: bei niedrigen Drücken ein linearer Anstieg der Intensität bis zu einem Maximum, das hier bei etwa 0,1 Torr Ammoniak liegt, und ein Abfall der Intensität durch Löschprozesse und Absorption bei hohen Drücken.

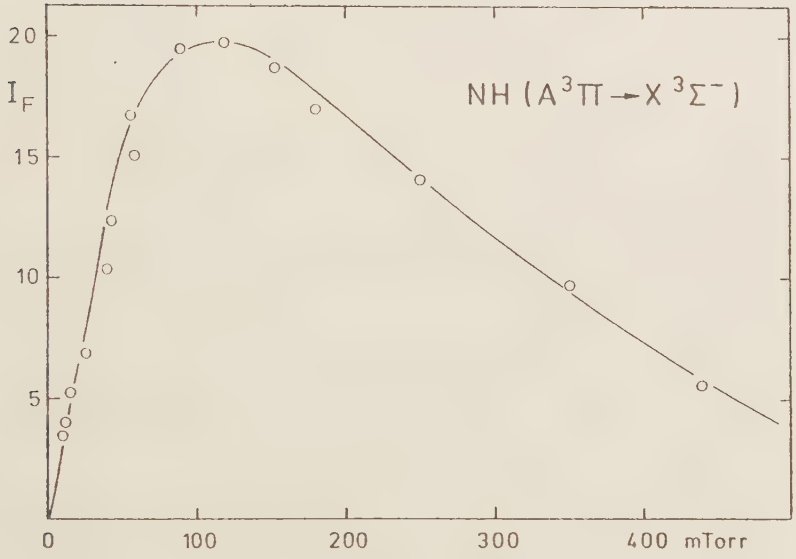


Abbildung III.2: Druckabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von NH (A → X) (0,0) bei 336 nm vom NH_3-Druck.

Die Lebensdauer des angeregten NH A $^3\Pi$-Zustandes wurde in Abhängigkeit vom Gesamtdruck gemessen[32], wobei die Daten wie in Kapitel II beschrieben ausgewertet wurden. Die Lebensdauer des angeregten Zustands hängt vom Gesamtdruck in der Zelle ab, wenn man einen einfachen Mechanismus annimmt, der allein die Emission und die Fluoreszenzlöschung berücksichtigt:

$$NH(A\,^3\Pi) \rightarrow NH(X\,^3\Sigma^-) + h\nu \qquad (III.13)$$

$$NH(A\,^3\Pi) + NH_3 \rightarrow NH(X\,^3\Sigma^-) + NH_3 \qquad (III.14)$$

$$\tau^{-1} = \tau_o^{-1} + k_q[NH_3] \qquad (III.15)\ .$$

Dabei ist τ_o die Strahlungslebensdauer des oberen Zustands und k_q die Löschgeschwindigkeitskonstante für das Zusatzgas (hier NH_3), τ^{-1} wird aus den Abklingkurven ermittelt und gegen $p(NH_3)$ aufgetragen. Man erhält eine Gerade mit dem Achsenabschnitt τ_o^{-1} und der Steigung k_q (Abb. III.3).
Die Messungen wurden bei 336 nm durchgeführt, dort liegen im Spektrum die intensiven Q-Zweige. Man erhält eine Mittelung über viele Rotationsniveaus des A $^3\Pi$-Zustands.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte betragen für $NH(A\,^3\Pi, v=0)$: τ_o = 480 ± 40 ns und $k_q(NH_3)$ = (4,4 ± 0,4) x 10^{-10} cm^3/s (Fehler ± 3σ).
Die Strahlungslebensdauer des A-Zustandes wurde in der Literatur mehrfach bestimmt; so erhielten Bennett und Dalby (1960) 425 ± 50 ns[33], Fink und Welge (1964) 460 ± 80 ns[34], und Smith (1969) 455 ± 90 ns[35]. Smith et al.[30] bestimmten die Strahlungslebensdauer in Abhängigkeit vom Rotationszustand und fanden für v' = 0 τ_o = 404 ± 5 ns für N' ≤ 14. Zwischen N' = 15 und N' = 25 steigt τ_o auf 453 ns an und fällt danach bis N' = 31 auf 96 ± 2 ns ab; ein Effekt der auf Prädissoziation

beruht. In seinem Übersichtsartikel von 1979 verwendet Erman[31] ebenfalls 404 ns als Strahlungslebensdauer für den Schwingungsgrundzustand. Der in dieser Arbeit gemessene Wert erscheint im Vergleich zur neuesten Literatur etwas hoch, er stimmt aber im Rahmen der Fehlergrenzen mit den älteren Arbeiten überein.

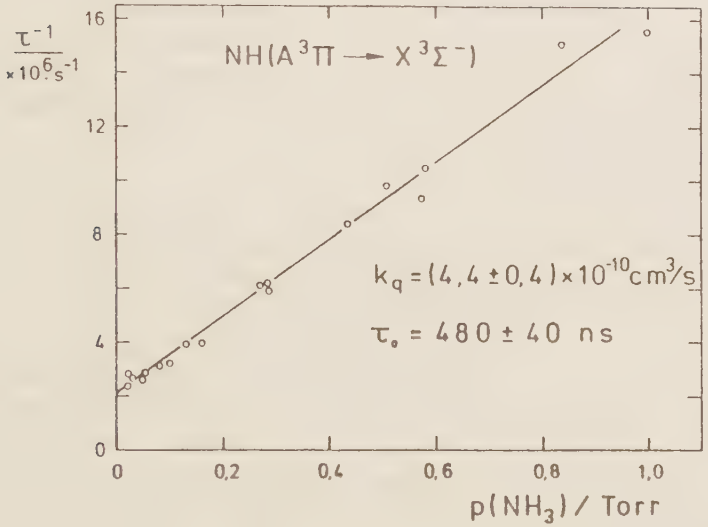


Abbildung III.3: Reziproke Lebensdauer τ^{-1} von NH($A\ ^3\Pi$) in Abhängigkeit vom NH_3-Druck;
τ_o - Strahlungslebensdauer
k_q - Löschgeschwindigkeitskonstante für NH_3,
Fehlergrenzen ($\pm$ 3 σ).

Die Löschgeschwindigkeitskonstante $k_q(NH_3)$ für den NH A $^3\Pi$-Zustand wurde 1971 durch Clerc et al.[36] bestimmt. Der im Text angegebene Wert von (5,15 ± 0,33) x 10^{-10} cm^3/s (Fehlergrenze: 1σ) stimmt jedoch nicht mit der entsprechenden Auftragung in der genannten Arbeit überein; aufgrund der Datenpunkte ergibt sich vielmehr ein Wert von 2,1 x 10^{-10} cm^3/s.
Kawasaki et al.[37] übernehmen in ihrer Arbeit 1973 den Wert von 5,1 x 10^{-10} cm^3/s ohne auf die Diskrepanz einzugehen. Eine Neubestimmung von $k_q(NH_3)$ wurde in der Literatur nicht gefunden. Der nun gemessene Wert von $k_q(NH_3)$ = (4,4 ± 0,4) x 10^{-10} cm^3/s scheint den höheren Wert von Clerc et al.[36] zu bestätigen, ohne den Widerspruch zu erklären.

Um die schon eingangs erwähnten nichtlinearen, optischen Effekte aufzuspüren, wurde die Laserintensität I_L variiert und die integrale Fluoreszenzintensität I_F der NH-Emission bei konstanter Wellenlänge gemessen.
Das Ergebnis zweier Messungen ist in Abb. III.4 in einem für beide Achsen logarithmischen Massstab aufgetragen. Diese Darstellungsart liefert im Idealfall eine Gerade, deren Steigung die Zahl n der Laserphotonen angibt, die zur Bildung des emittierenden Zustands benötigt werden. Das Ergebnis ist als eine untere Grenze zu betrachten, denn wenn n = 2 gemessen wird, so könnte es sich entweder um einen Zwei-Photoneneffekt handeln oder um einen Drei-Photoneneffekt, wobei sich ein Absorptionsschritt in der Sättigung befindet. Durch eine geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen kann man dieser Fehlerinterpretation jedoch begegnen.
Eine Sättigung bei hohen Laserintensitäten könnte a) in einen Absorptionschritt oder b) in der Nachweiselektronik auftreten, d.h. es empfiehlt sich diese Art der Messung bei mittleren Gasdrücken und geringer Spaltbreite durchzuführen.

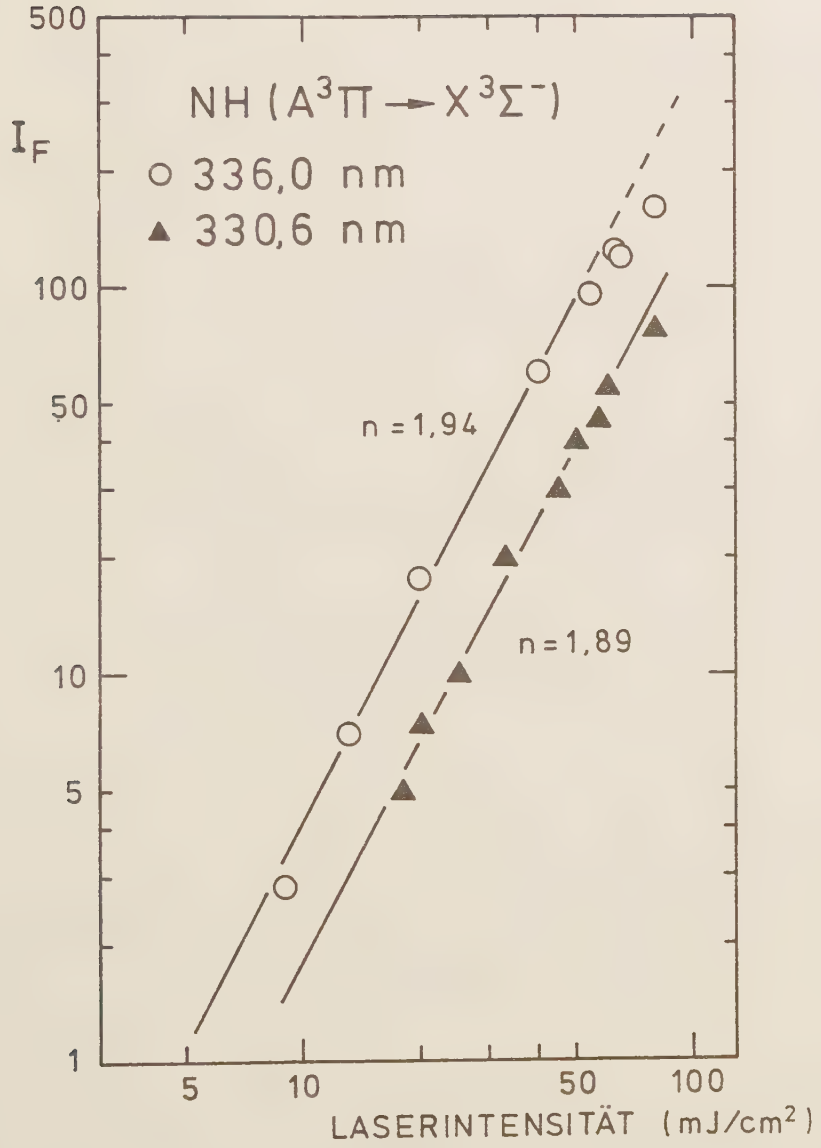


Abbildung III.4: Fluoreszenzintensität der NH($A\ ^3\Pi \rightarrow X\ ^3\Sigma^-$)-Emission in Abhängigkeit von der Laserintensität (Erläuterungen siehe Text).

Die in Abb. III.4 gezeigten Geraden mit der Steigung $n \approx 1,9$ deuten stark auf einen Zwei-Photoneneffekt bei der Bildung von NH ($A\,^3\Pi$) aus NH_3 hin. Eine Messung (offene Kreise) wurde bei 336 nm (Q-Zweige) durchgeführt. Die Q-Zweige besitzen die größte Intensität im Spektrum,und man sieht in Abb. III.4 Anzeichen einer Sättigung bei Laserintensitäten über 40 mJ/cm^2, wo die Messpunkte von der Geraden abweichen. Die zweite Messung (Dreiecke) wurde auf einer Rotationslinie im R-Zweig durchgeführt, da die Intensität dieser Linie etwa 100 mal geringer ist als die der Q-Zweige. Die gute Übereinstimmung der Steigungen $n = 1,89$ und $n = 1,94$ untermauert die These, daß dem Bildungsprozess des NH-Radikals im $A\,^3\Pi$-Zustand die multiple oder resonante, sequentielle Absorption von zwei Laserphotonen zugrunde liegt.

Zum besseren Verständnis des Imino-Radikals sollen vor der Diskussion des Spektrums die Lage der elektronisch angeregten Zustände erläutert werden.
Die Elektronenkonfiguration $1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2p\pi^2$ erlaubt die Bildung von Singulett und Triplett-Zuständen.
Abb. III.5 zeigt ein Termschema mit der Lage der Energieniveaus im Singulett- und Triplett-System.
Abb. III.6 zeigt die entsprechenden Potentialkurven[38], und die bisher bekannten Übergänge[39].
Die Beobachtung des spinverbotenen Übergangs $b\,^1\Sigma^+ \rightarrow X\,^3\Sigma^-$ [40] bei 470,9 nm erlaubte erstmals die Fixierung der relativen Lage der Singulett-Niveaus zum $X\,^3\Sigma^-$-Grundzustand.

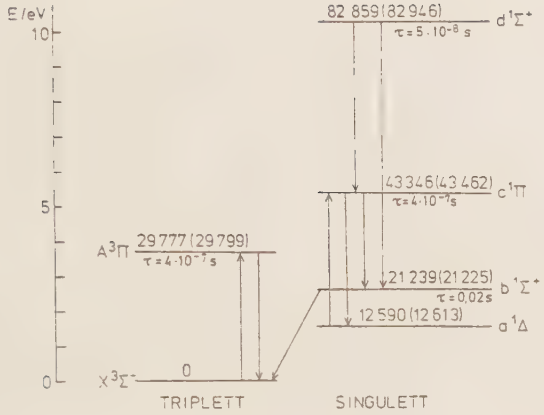


Abbildung III.5 : Termschema von NH(ND) mit elektronischen Energien, Strahlungslebensdauern (für a $^1\Delta$ bisher nicht bekannt) und den beobachteten Übergängen[38].

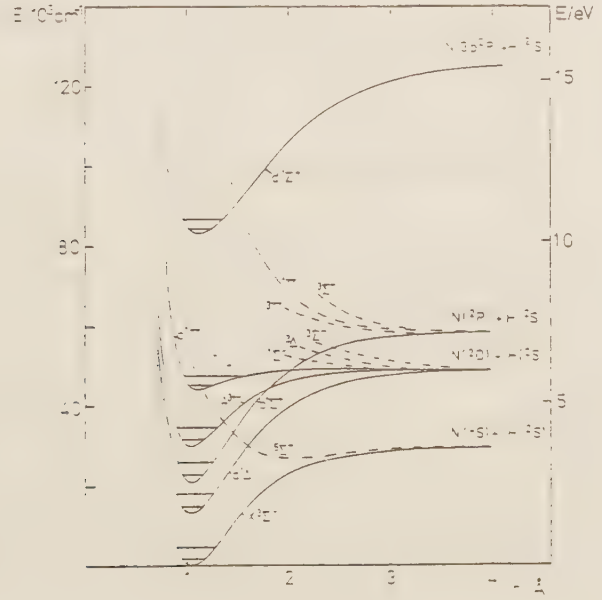


Abbildung III.6 : Potentialkurven des Imino-Radikals. Die gebundenen Zustände wurden mit einer Morse-Funktion[38] berechnet.

Zunächst soll auf die Spektroskopie des Übergangs $A\ ^3\Pi_i \rightarrow X\ ^3\Sigma^-$ eingegangen werden. Der erste angeregte Zustand des NH-Radikals ist ein invertierter $^3\Pi$-Zustand. Das Verhältnis der Spin-Kopplungskonstanten A zur Rotationskonstanten B für v' = 0 beträgt $Y = A/B = \frac{-34,7}{16,3} = -2,1$[41,42].
Der niedrige Wert deutet darauf hin, daß die Konfiguration des angeregten Zustandes dem Hund'schen Kopplungsfall (b) (Y =0) eher entspricht, als dem Hund'schen Fall (a) ($Y = \pm \infty$). Der Grundzustand des NH-Radikals ist ein $^3\Sigma^-$-Zustand (Y = 0), der exakt durch den Hund'schen Fall (b) beschrieben wird. Beim Hund'schen Fall (b) ist der Elektronenspin nicht oder nur wenig an die Molekülachse gekoppelt, so daß man den Gesamtdrehimpuls ohne Spin $\vec{N}$ (bestehend aus dem Drehimpuls der Kernrotation $\vec{K}$ und dem Bahndrehimpuls $\vec{L}$) definieren kann. Dieser koppelt nun mit dem Spin $\vec{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$. Die entsprechenden Quantenzahlen N und J sind für das NH-Triplett-System gut definiert. Für jeden Wert von N gibt es 2S+1 Unterniveaus, in diesem Fall 3, mit $J = N, N \pm 1$. Die energetischen Abstände für die einzelnen J-Werte bei gleichem N sind sehr viel kleiner als die Aufspaltung zwischen zwei verschiedenen N-Werten.
Der $A \rightarrow X$-Übergang wurde zuerst von Funke beobachtet[43]; eine genaue Analyse der Rotationsstruktur wurde von Dixon[44] durchgeführt. Von den 27 möglichen Zweigen eines $^3\Pi_i \rightarrow {}^3\Sigma^-$-Übergangs wurden die neun Hauptzweige P_1, P_2, P_3, Q_1, Q_2, Q_3 und R_1, R_2, R_3 beobachtet, d.h. die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta N = 0, \pm 1$ werden streng befolgt. Übergänge mit $\Delta N = \pm 2,3$ wurden nur für niedrige J-Werte beobachtet, da für hohe J-Werte der $^3\Pi_i$ - Zustand zum Hund'schen Fall (b) überwechselt. Ein schematisches Energieniveaudiagramm mit den untersten beobachteten Übergängen zeigt Abb. III.7.

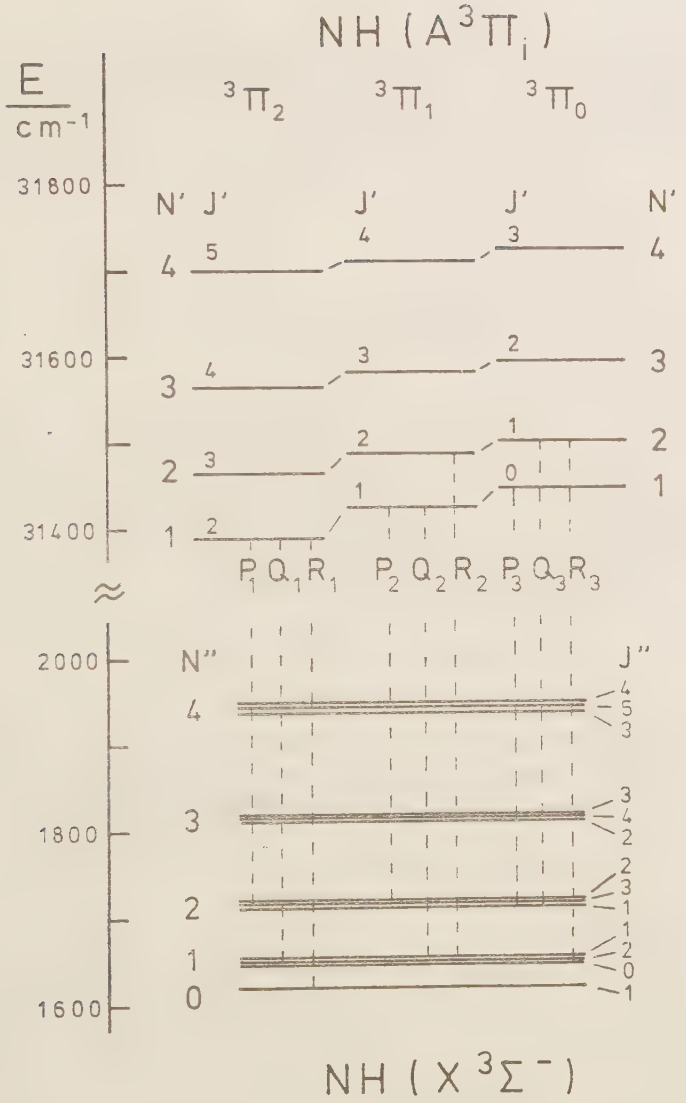


Abbildung III.7:
Energieniveaudiagramm der Rotationsniveaus im Schwingungsgrundzustand von NH im X $^3\Sigma^-$-Grundzustand und im angeregten A $^3\Pi_i$-Zustand. Die Triplettaufspaltung des Grundzustands ist vergrößert dargestellt.

Die Intensität einer einzelnen Rotationslinie in einer Schwingungsbande eines elektronischen Übergangs wird in der Theorie[45] beschrieben durch:

$$NH\ (A\ ^3\Pi\ v',J') \rightarrow NH\ (X\ ^3\Sigma^-\ v'',J'') + h\nu \qquad \text{(III.16)}$$

$$I(v',J',v'',J'') = N^*(v',J')\ hc\tilde{\nu}\ A(v',J',v'',J'') \ . \qquad \text{(III.17)}$$

Dabei bedeutet I die Intensität der Rotationslinie, N^* die Zahl der Teilchen im angeregten Niveau und A die Einstein'sche Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission. A läßt sich durch die Gleichung

$$A(v',J',v'',J'') = \frac{64\ \pi^4\ \tilde{\nu}^3}{3h\ g_J}\ \Sigma\left[R(v',J',v'',J'')\right]^2 \qquad \text{(III.18)}$$

ausdrücken; g_J steht für den Entartungsgrad des oberen Zustands ($g_J = 2\ J' + 1$), und die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten R kann in der Born-Oppenheimer-Näherung durch

$$\Sigma\left[R(v',J',v'',J'')\right]^2 = |R_{el}|^2 \cdot |R_{vib}(v',v'')|^2 \cdot \Sigma|R_{rot}(J',J'')|^2 \qquad \text{(III.19)}$$

$$= |R_{el}|^2 \cdot q(v',v'') \cdot S(J',J'')$$

beschrieben werden. Dabei steht R_{el} für das elektronische Übergangsmoment, R_{vib} für das Übergangsmoment der Vibration, und R_{rot} entsprechend für das Rotationsübergangsmoment.

$|R_{vib}|^2$ ist besser unter dem Namen Franck-Condon-Faktor $q(v',v")$ bekannt. Die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten für Rotation wird häufig mit $S(J',J")$ abgekürzt und als Linienstärke oder Hönl-London-Faktor bezeichnet. Mit (III.18) und (III.19) wird (III.17) zu:

$$I(v',J',v",J") = \frac{64\,\pi^4 c\,\tilde{\nu}^4}{3(2J'+1)}\, N^*(v',J')\cdot|R_{el}|^2\cdot q(v',v")\cdot S(J',J"). \qquad \text{(III.20)}$$

Für eine Boltzmann-Verteilung gilt:

$$N^*(v',J') = \frac{2\,N_{ges}(2J'+1)}{Q_{el}\cdot Q_{vib}\cdot Q_{rot}}\exp\{-(T_{el}+G_v+F_J)hc/kT\}\,. \qquad \text{(III.21)}$$

N_{ges} ist die Gesamtzahl der angeregten NH-Radikale, das Produkt der Zustandsummen Q_{el}, Q_{vib}, Q_{rot} kann berechnet werden[45].

Für die Rotationsniveaus einer Schwingungsbande eines elektronischen Übergangs hängt $N^*(v',J')$ nur von F_J ab, da T_{el} und G_v konstant sind.

Für die Intensität gilt mit (III.21):

$$I(v',J',v",J") = \frac{2\,N_{ges}(2J'+1)}{Q_{el}Q_{vib}Q_{rot}}\cdot\frac{64\,\pi^4 c\,\tilde{\nu}^4}{3(2J'+1)}\,|R_{el}|^2\cdot q(v',v")\cdot S(J',J") \qquad \text{(III.22)}$$

$$\times\exp\{-(T_{el}+G_v+F_J)hc/kT\}.$$

Faßt man alle konstanten Terme zu einer Konstanten C_o zusammen erhält man:

$$I(v',J',v'',J'') = C_o \cdot S(J',J'') \cdot \exp(-F_J hc/kT). \quad \text{(III.23)}$$

Der Rotationsterm F_J hängt in erster Näherung von der Rotationsquantenzahl J' ab,

$$F_J(J') = B_v J'(J'+1) \quad \text{(III.24)},$$

so daß die Intensität einer einzelnen Rotationslinie schließlich durch (III.25) beschrieben wird:

$$I(v',J',v'',J'') = C_o \cdot S(J',J'') \cdot \exp\left(-\frac{hc}{kT} B_v J'(J'+1)\right). \quad \text{(III.25)}$$

Die Hönl-London-Faktoren S(J',J") errechnen sich nach Formeln die zuerst von Nolan und Jenkins[46] und Budo[47] für den Übergang $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-$ angegeben wurden. In den zusammenfassenden Werken von Schadée[48] und Kovács[45] sind diese Formeln tabellarisch zusammengestellt und ermöglichen eine exakte Berechnung der Hönl-London-Faktoren auch für Moleküle, deren Elektronenstruktur zwischen den Grenzfällen Hund (a) und (b) liegt.

Die Berechnung wurde für P_1, P_2, P_3 und R_1, R_2, R_3 durchgeführt, da für P- und R-Zweig die Rotationsstruktur aufgelöst werden konnte (s. Abb. III.1). Die verwendeten Formeln von Kovács[45] und Schadée[48] stimmten bis auf einen Normierungsfaktor überein. Die berechneten S(J',J")-Werte zeigen zwei Besonderheiten:

a) für gleiches J" sind die Werte für P_1, P_2 und P_3 sowie für R_1, R_2 und R_3 gleich,
b) ab etwa J" = 5 wurden folgende einfache Näherungsformeln gefunden:

$$\text{P-Zweig: } S(J',J") = \frac{1}{2}(J" - 1) = \frac{1}{2} J'$$

$$\text{R-Zweig: } S(J',J") = \frac{1}{2}(J" + 2) = \frac{1}{2}(J' + 1)$$

Für die Rotationslinien im P- und R-Zweig gelten folgende Auswahlregeln:

$$R_1 : \Delta N = +1;\ \Delta J = +1 \qquad J' = N' + 1$$
$$R_2 : \qquad\qquad\qquad\quad J' = N'$$
$$R_3 : \qquad\qquad\qquad\quad J' = N' - 1$$

$$P_1 : \Delta N = -1;\ \Delta J = -1 \qquad J' = N' + 1$$
$$P_2 : \qquad\qquad\qquad\quad J' = N'$$
$$P_3 : \qquad\qquad\qquad\quad J' = N' - 1$$

Eine Aufspaltung in die einzelnen P- bzw. R-Komponenten wurde nur für niedrige N'-Werte beobachtet. Ab etwa N'=8 verschmelzen die Komponenten zu einer einzigen Linie (Abb. III.1b).
Die Wellenlängen der hier beobachteten Linien in P- und R-Zweig der (0,0)-Bande sind in Tabelle III.2 mit ihrer Intensität, Zuordnung und Hönl-London-Faktor zusammengestellt, zusätzlich ist zum Vergleich die Wellenlänge angegeben, die sich nach Umrechnung der Vakuumwellenzahlen von Dixon ergibt[44]. Das Auflösungsvermögen ist in diesen Experimenten auf 0,7 Å beschränkt und damit geringer als bei Dixon[44], dafür werden höhere Rotationsniveaus beobachtet.

Tabelle III.2 : Beobachtete Emissionslinien des (0,0)-Übergangs von NH($A\,^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$) mit Zuordnung und Linienstärken. Vergleich mit Dixon [44].
b = Linie teilweise oder ganz überlagert.

R

Wellenlänge λ (Å) diese Arbeit	Dixon	Intens. (relat. Einh.)	Zuordnung N'	J'	J''	Linienstärke S(J',J'')	
— b	3358,06	—	1	2	1	1,53	R_1
3349,9 b	3349,35			1	0	0,64	R_2
3351,1	3350,95	—	2	2	1	1,35	R_2
3354,2	3353,65			3	2	2,02	R_1
— b	3346,44			2	1	1,39	
3347,9	3347,64	—	3	3	2	1,94	
3349,9 b	3349,55			4	3	2,51	
3343,3	3343,21			3	2	1,94	
3344,4	3344,19	—	4	4	3	2,47	
3345,8	3345,63			5	4	3,01	
3340,1	3339,88			4	3	2,47	
3340,9	3340,70	660	5	5	4	2,98	
3342,0	3341,84			6	5	3,51	
— b	3336,50			5	4	3,00	
3337,1	3337,20	700	6	6	5	3,50	
3338,3	3338,13			7	6	4,00	
	3333,12			6	5	3,50	
3334,1	3333,73	830	7	7	6	4,00	
	3334,49			8	7	4,50	
	3329,76			7	6	4,00	
3330,2	3330,29	840	8	8	7	4,50	
	3330,92			9	8	5,00	
	3326,43			8	7	4,50	
3326,8	3326,89	890	9	9	8	5,00	
	3327,43			10	9	5,50	
	3323,14			9	8	5,00	
3323,5	3323,55	830	10	10	9	5,50	
	3324,00			11	10	6,00	
	3319,90			10	9	5,50	
3320,3	3320,26	820	11	11	10	6,00	
	3320,65			12	11	6,50	
				11	10	6,00	
3317,1	—	810	12	12	11	6,50	
				13	12	7,00	
				12	11	6,50	
3314,0	—	650	13	13	12	7,00	
				14	13	7,50	
				13	12	7,00	
3311,0	—	460	14	14	13	7,50	
				15	14	8,00	
				14	13	7,50	
3308,2	—	200	15	15	14	8,00	
				16	15	8,50	
				15	14	8,00	
3305,2	—	74	16	16	15	8,50	
				17	16	9,00	
				16	15	8,50	
3302,5	—	30	17	17	16	9,00	
				18	17	9,50	
				17	16	9,00	
3300,0	—	18	18	18	17	9,50	
				19	18	10,00	
				18	17	9,50	
3297,2	—	13	19	19	18	10,00	
				20	19	10,50	
				19	18	10,00	
3294,6	—	13	20	20	19	10,50	
				21	20	11,00	
				20	19	10,50	
3292,2	—	10	21	21	20	11,00	
				22	21	11,50	

P

Wellenlänge λ (Å) diese Arbeit	Dixon	Intens. (relat. Einh.)	Zuordnung N'	J'	J''	Linienstärke S(J',J'')	
3363,1	3362,72			0	1	0,02	P_3
3365,2	3365,07	—	1	1	2	0,75	P_2
3369,1	3369,12			2	3	1,13	P_1
3367,9	3367,86			1	2	0,48	
3369,4	3369,39	—	2	2	3	1,07	
3372,1 b	3372,09			3	4	1,56	
3372,1 b	3372,22			2	3	0,99	
3373,2	3373,41	—	3	3	4	1,53	
3375,3	3375,35			4	5	2,04	
3376,1	3376,31			3	4	1,49	
3377,2	3377,29	—	4	4	5	2,02	
3378,8	3378,75			5	6	2,52	
3380,3	3380,25			4	5	1,99	
3381,0	3381,07	—	5	5	6	2,51	
3382,2	3382,22			6	7	3,02	
3384,2	3384,09			5	6	2,50	
3384,9	3384,80	—	6	6	7	3,01	
3385,7	3385,73			7	8	3,51	
— b	3387,87			6	7	3,00	
3388,3	3388,49	680	7	7	8	3,51	
3389,3	3389,26			8	9	4,01	
	3391,61			7	8	3,50	
3392,0	3392,14	680	8	8	9	4,00	
3392,9	3392,79			9	10	4,50	
	3395,32			8	9	4,00	
3396,4	3395,77	690	9	9	10	4,50	
	3396,32			10	11	5,00	
				9	10	4,50	
3399,8	—	680	10	10	11	5,00	
				11	12	5,50	
				10	11	5,00	
3403,4	—	620	11	11	12	5,50	
				12	13	6,00	
				11	12	5,50	
3406,9	—	560	12	12	13	6,00	
				13	14	6,50	
				12	13	6,00	
3410,5	—	460	13	13	14	6,50	
				14	15	7,00	
				13	14	6,50	
3413,9	—	300	14	14	15	7,00	
				15	16	7,50	
				14	15	7,00	
3417,2	—	180	15	15	16	7,50	
				16	17	8,00	
				15	16	7,50	
3420,3	—	50	16	16	17	8,00	
				17	18	8,50	
				16	17	8,00	
3423,9	—	24	17	17	18	8,50	
				18	19	9,00	
				17	18	8,50	
3427	—	10	18	18	19	9,00	
				19	20	9,50	

Die Intensitätsangaben in Tabelle III.2 beziehen sich auf die Summe der Intensitäten von R_1, R_2 und R_3 bzw. P_1, P_2 und P_3, für einen gemeinsamen Wert von N'.
Die dazu gehörenden drei J'-Werte lauten entsprechend den Auswahlregeln:

$$J' = N' + 1$$
$$J' = N'$$
$$J' = N' - 1$$

Da die einzelnen Beiträge für verschiedene J'-Werte nicht bestimmt werden können, erhält man eine Mittelung der Fluoreszenzintensität über drei verschiedene obere Niveaus J'.

Es soll im folgenden versucht werden mit Hilfe der Formel (III.25) und den Daten der Tabelle III.2, die relative Besetzung der Rotationsniveaus abzuschätzen.
Die relative Besetzung ist durch

$$\ln N_{rel}(J') \sim \ln(I/S(J',J")) = \ln C_o - \frac{hc\, B_v}{kT_{rot}} J'(J'+1) \quad \text{(III.26)}$$

gegeben.
Dabei ist I die aus dem Spektrum ermittelte Intensität und T_{rot} die Rotationstemperatur. Da nur die Gesamtintensität für drei verschiedene Rotationsniveaus J' bestimmt werden kann, wird eine modifizierte Formel verwendet, die statt J' das gemeinsame N' enthält:

$$\ln N_{rel}(N') \sim \ln(I/\bar{S}_J) = \ln C_o - \frac{hc\, B_v}{kT_{rot}} N'(N'+1) \quad \text{(III.27)}.$$

$\bar{S}_J$ bezeichnet hier den Mittelwert der drei S(J',J")-Werte (Tab. III.2).
Trägt man den Quotienten $I/\bar{S}_J$ in einer logarithmischen Skala gegen N'(N'+1) auf, so erhält man eine angenäherte, relative Besetzung der Rotationsniveaus im $A\,^3\Pi$-Zustand des Imino-Radikals. Diese Auftragung zeigt Abb. III.8. Die entsprechende Auswertung des Spektrums der Mikrowellenentladung ist zum Vergleich eingezeichnet (schwarze Punkte).

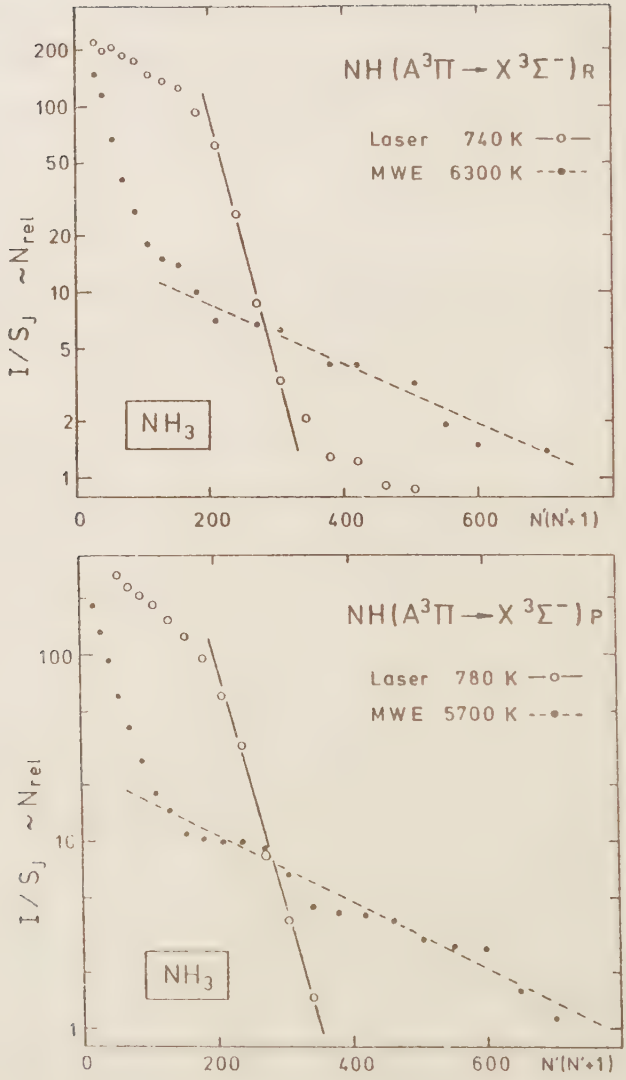


Abbildung III.8: Relative Besetzung der Rotationsniveaus von NH ($A\,^3\Pi$, v' = 0) :
o = Spektrum mit dem ArF-Laser erzeugt,
• = Spektrum der Mikrowellenentladung;
oben : R-Zweig,

Die Rotationstemperatur erhält man aus der Steigung m der linearen Kurventeile; dabei gilt:

$$m = \frac{hc\, B_v}{kT_{rot}} \qquad \text{(III.28).}$$

Der Unterschied zwischen dem Spektrum der Mikrowellenentladung und dem mit dem Laser erzeugten Spektrum ist deutlich zu erkennen.
Das Spektrum der Mikrowellenentladung besitzt für niedrige Rotationsniveaus eine relativ niedrige Temperatur von 800 $\pm$ 20 K; für hohe Rotationsniveaus steigt dann die Temperatur auf 6000 $\pm$ 300 K an; die Rotationsniveaus wurden bis zur Prädissoziationsgrenze ab etwa N' = 25 beobachtet.
Dagegen beträgt die Rotationstemperatur des mit dem Laser erzeugten Spektrums anfangs 4400 $\pm$ 200 K; ab etwa N' = 14 nimmt die Besetzung der Rotationsniveaus drastisch ab, was einer Rotationstemperatur von 740 $\pm$ 20 K in beiden Zweigen entspricht. Die Besetzung der Rotationsniveaus ändert sich an der Abbruchstelle um zwei Zehnerpotenzen; das bedeutet, daß oberhalb einer bestimmten Energieschwelle kaum noch Rotationsniveaus bevölkert werden.
Durch die Mittelung über drei verschiedene J'-Werte erscheint die Abbruchkante bei etwa N' = 14 weniger ausgeprägt als zu erwarten wäre, wenn gegen J'-Werte aufgetragen würde. Die Besetzungsänderung, die in den einzelnen Rotationsniveaus J' erfolgt, ist wahrscheinlich deutlicher als in Abb.III.8 angezeigt wird.

Vergleicht man nun die Energieschwelle bei N' = 14 mit der Energie der beiden Laserphotonen, die zur spinerlaubten Bildung von NH ($A\,^3\Pi$) benötigt werden, so stellt man eine auffallende Übereinstimmung fest.
Die Enthalpie für die Reaktion

$$NH_3 \rightarrow NH\ (A\,^3\Pi) + H + H \qquad \text{(III.11)}$$

beträgt 12,28 eV[1,39] ; zwei ArF-Photonen entsprechen 12,83 eV. Die verbleibende Energiedifferenz von 0,55 eV oder 4470 cm^{-1} ist zur Rotationsanregung von NH im $A^3\Pi$-Zustand verfügbar. Mit den spektroskopischen Daten von Huber und Herzberg[39] ergibt sich eine maximale Rotationsquantenzahl N'=17.
Diese Rotationsanregung entspricht den Beobachtungen im NH-Spektrum, denn der Abbruch der Rotationsverteilung ist im P-Zweig und R-Zweig praktisch mit N'=17 vollzogen. Die letzte noch beobachtbare Rotationslinie im P-Zweig stammt von N'=18, bzw. N'=22 im R-Zweig.
Die Beobachtung von höheren Niveaus als N'=17 stellt jedoch keine Diskrepanz zu der berechneten Grenze für Rotationsanregung dar, denn die thermodynamischen Daten für Reaktion III.11 sind nicht mit genügender Genauigkeit bekannt. Der Wert für die Standardbildungsenthalpie des NH-Radikals wird von Okabe mit 82,6 $\pm$ 1,5 kcal/mol angegeben[1], während Zetzsch[49] und Piper[50] 84,2 kcal/mol finden. Der Unterschied liegt in der Größenordnung eines Rotationsquants beim Imino-Radikal (500 cm^{-1}). In der gleichen Größenordnung liegt die Energiebreite des Laserstrahls (Halbwertsbreite 0,6 Å $\hat{=}$ 160 cm^{-1}), d.h. absorbiert Ammoniak das Licht auf der Flanke der Laserlinie so ist mit geringer Wahrscheinlichkeit auch die Anregung des Rotationsniveaus N'=18 möglich.
Verglichen mit den intensivsten Linien, stellten die Niveaus mit N' > 17 nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der Gesamtemission dar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Photodissoziation von Ammoniak mit einem ArF-Laser in einem Zweiphotonenprozess zum $NH(A\ ^3\Pi)$ führt, wobei sehr wahrscheinlich zwei H-Atome abgespalten werden. Die restliche Energie der zwei Laserphotonen wird selektiv zur Rotationsanregung des NH-Radikals verbraucht, die beiden abdissoziierten H-Atome erhalten dabei kaum zusätzliche Translationsenergie. Die energetischen Verhältnisse bei der Photolyse sind nochmal in Abb. III.9 für NH_3 und ND_3 (Kap.III.3) dargestellt.

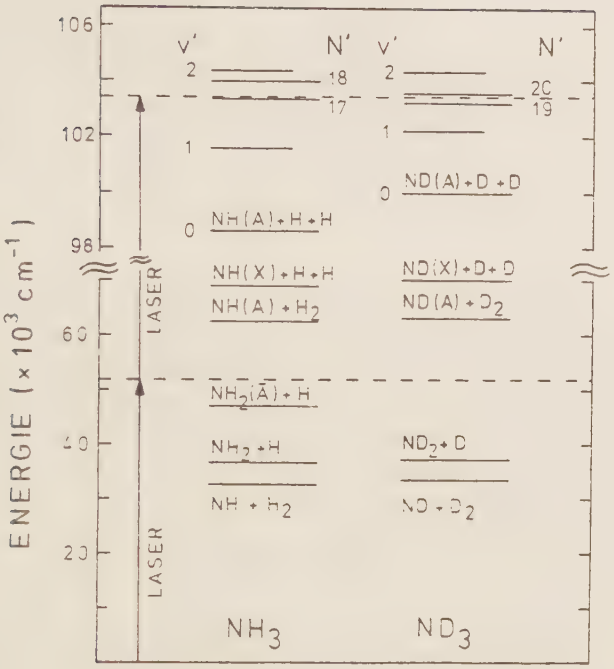


Abbildung III.9: Einige Dissoziationsprodukte von NH_3 bzw. ND_3 in Abhängigkeit von der benötigten Energie.

Die möglichen Ein-Photonen- und Zwei-Photonen-Dissoziationsprozesse sind in Abhängigkeit von der benötigten Energie aufgetragen, ohne den Anspruch der Vollständigkeit zu erheben. Man erkennt deutlich, daß die Anregungsenergie zweier Photonen keine Rotationsniveaus N'>17 zuläßt, wenn NH(A $^3\Pi$) und zwei H-Atome gebildet werden. Für ND_3 liegt die Energieschwelle für den analogen Prozess aufgrund des Isotopieeffektes bei N'=19; auf den experimentellen Befund wird in Kap.III.3

eingegangen. Der Schluß dieses Kapitels soll sich mit dem möglichen Mechanismus der Photodissoziation und den beteiligten Zwischenzuständen befassen; außerdem gilt es, sich mit der Frage der selektiven Bildung von NH im Triplett-System auseinanderzusetzen.
Mögliche Dissoziationskanäle der ArF-Photolyse von NH_3 sind in Abb. III.10 dargestellt.

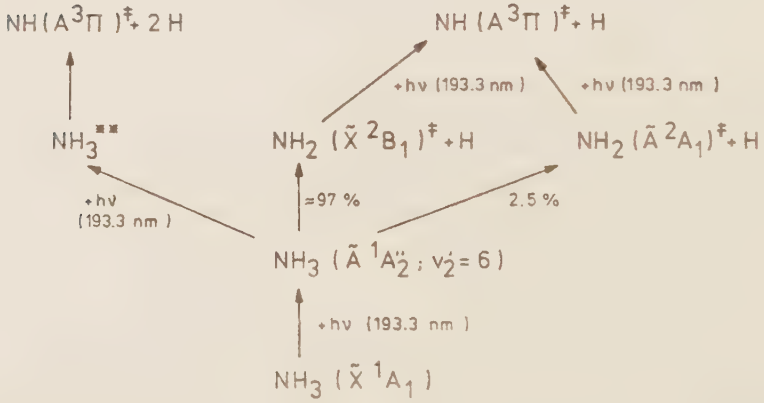


Abbildung III.10: Mögliche Dissoziationskanäle von NH_3 zu NH ($A\ ^3\Pi$) mit zwei ArF-Laserphotonen über verschiedene, mögliche Zwischenzustände.

Es kann angenommen werden, daß die Absorption des ersten Laserphotons zu angeregtem NH_3 ($\tilde{A}\ ^1A''_2$-Zustand, planar) führt wie schon am Anfang dieses Kapitels ausgeführt wurde (Rk III.12). Dieser Zustand ist prädissoziativ, wie die diffuse Struktur der Rotationslinien im Absorptionsspektrum nahelegt. Die Lebensdauer für den prädissoziativen Zustand [26] ist zwar sehr kurz, aber wegen der hohen Photonendichte des Lasers konkurriert die Prädissoziation mit der Absorption eines weiteren Photons. Dabei kann ein hochangeregter

NH_3-Molekül-Zustand ca. 12,8 eV über dem Grundzustand gebildet werden, dessen Struktur unbekannt ist. Dieser Zustand dissoziiert sehr wahrscheinlich zu $NH(A\ ^3\Pi)$ und zwei H-Atomen (Rk III.11 in Tabelle III.1); der gleichfalls mögliche Prozess zu $NH(A\ ^3\Pi)$ und H_2 (Rk III.6) ist spinverboten. Energetisch möglich und spinerlaubt sind auch Rk III.9 bzw. Rk III.10, bei denen neben zwei H-Atomen NH im Singulett-System entsteht.
Donnelly et al.[51] finden bei der NH_3-Photolyse mit einem ArF-Laser eine sehr schwache ($b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$)-Emission bei 470,9 nm etwa 180 ns nach dem Laserpuls. Diese Emission wurde in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet, möglicherweise reichte die Nachweisempfindlichkeit für diese schwache Bande nicht aus. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit finden Donnelly et al.[51] ebenfalls die intensive A → X - Emission des Triplett-Systems von NH wobei die (1,1)-Bande etwa 50 mal schwächer emittiert als die (0,0)-Bande.

Zwei weitere, mögliche Kanäle zum $NH(A\ ^3\Pi)$ verlaufen über das NH_2-Radikal, das durch Photolyse als Primärprodukt gebildet werden kann (Rk III.1,2). Donnelly et al.[51] finden, daß NH_2 in einem Ein-Photonenprozess gebildet wird, wobei zu ca. 98% der NH_2-Grundzustand ($\tilde{X}\ ^2B_1$) entsteht, der mit NH_3 ($\tilde{A}\ ^1A_2''$) direkt korreliert ist. Wegen der starken Anregung der ν_2'-Schwingung ("out-of-plane") besitzt die Dissoziation zum angeregten NH_2 ($\tilde{A}\ ^2A_1$)-Zustand eine etwa 2,5%ige Wahrscheinlichkeit, da in der nicht-planaren Konfiguration die Zustände $\tilde{A}\ ^1A_2''$ von NH_3 und $\tilde{A}\ ^2A_1$ von NH_2 korrelieren, während in der planaren Konfiguration $\tilde{A}\ ^1A_2''$ mit $\tilde{X}\ ^2B_1$ von NH_2 korreliert.
Donnelly et al.[51] können den NH_2 ($\tilde{A}\ ^2A_1$)-Zustand durch Fluoreszenz direkt beobachten, während sie $NH_2(\tilde{X}\ ^2B_1)$ durch laserinduzierte Fluoreszenz nachweisen; aus den Intensitäten ergibt sich die bereits erwähnte 2,5%ige Wahrscheinlichkeit für die symmetrieverbotene Bildung von

angeregtem NH_2 ($\tilde{A}\ ^2A_1$).
Donnelly et al.[51] finden eine statistische Besetzung der Vibrationsniveaus im angeregten NH_2 und eine Rotationsverteilung mit einer relativ niedrigen Temperatur von ca. 210 K. Trotz der selektiven Anregung der ν_2'-Schwingung in NH_3 resultiert offenbar keine besondere Rotations- und Vibrationsanregung im angeregten NH_2 ($\tilde{A}\ ^2A_1$).

Die Bildung von NH ($A\ ^3\Pi$) erfolgt nach Donnelly et al.[51] möglicherweise aus NH_2 ($\tilde{X}$ oder $\tilde{A}$). Donnelly et al.[51] stellen in ihrer Arbeit fest, daß bei dem Mechanismus der NH-Bildung nicht unterschieden werden kann, ob eine sequentielle Zwei-Photonenabsorption des NH_3-Moleküls vorliegt oder ob primär gebildetes NH_2 (NH_2^*) durch ein weiteres Photon photolysiert wird.

In der vorliegenden Arbeit kann aufgrund der experimentellen Befunde diese Frage weiter verfolgt werden. Die starke Abnahme in der Besetzung der Rotationsniveaus mit $N' \geq 14$ zeigt, daß die Energie der beiden Laserphotonen für den Dissoziationsprozess und die Rotationsanregung verbraucht ist. Dies läßt rückwirkend darauf schließen, daß auch in der Zwischenstufe des Dissoziationsprozesses keine Energie verloren geht. In Abb. III.10 ist dieser wichtige Punkt durch die Doppelkreuze an NH_2 ($\tilde{X}\ ^2B_1$ bzw. $\tilde{A}\ ^2A_1$) kenntlich gemacht. D.h., sollte NH_2 bei der Photolyse von NH_3 mit dem ArF-Laser als Zwischenstufe zur NH-Bildung auftreten, so muß die Überschussenergie erhalten bleiben, bis das zweite Laserphoton absorbiert wird. Diese Überschussenergie beträgt für NH_2 ($\tilde{X}\ ^2B_1$) ca. 2,0 eV (16160 cm^{-1}) und für NH_2 ($\tilde{A}\ ^2A_1$) entsprechend ca. 0,7 eV (5660 cm^{-1}).
Wie die Arbeit von Donnelly et al.[51] zeigt, wird NH_2 ($\tilde{A}\ ^2A_1$) sehr wahrscheinlich nicht rotations-, bzw. vibrationsangeregt gebildet. Es kann vermutet werden, daß

NH_2 ($\tilde{A}\ ^2A_1$) als Vorläufer für NH($A\ ^3\Pi$) nicht in Frage kommt. Das laserinduzierte Fluoreszenzspektrum von NH_2 ($\tilde{X}\ ^2B_1$) zeigt einige starke Übergänge, die auf angeregte Vibrations- und Rotationsniveaus im Grundzustand schließen lassen; die Autoren[51] vermuten, daß für einige Schwingungs- bzw. Rotationsniveaus eine Besetzungsinversion vorliegt. Dennoch ist NH_2 im Grundzustand zumindest partiell relaxiert, und seine Bedeutung als NH ($A\ ^3\Pi$)-Vorläufer ist fraglich[52]. Hinzu kommt, daß im NH_2-Absorptionsspektrum ein "Fenster" im UV-Bereich existiert, d.h. NH_2 absorbiert erst ab etwa $\lambda > 390$ nm[53]. Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker[54] ergaben, daß neben den bekannten Valenzzuständen $\tilde{X}\ ^2B_1$, $\tilde{A}\ ^2A_1$ noch ein niedrig liegender $^2B_2$-Zustand vorhanden sein sollte. Darüber existieren mehrere hochliegende Rydberg-Zustände (7,5 - 8 eV über dem Grundzustand), die ab 165 nm absorbieren können, so daß man annehmen kann, daß NH_2 zwischen 165 und 390 nm nur sehr schwach absorbiert.

Die experimentellen Befunde bei der NH_3-Photolyse lassen darauf schließen, daß neben der schnellen Prädissoziation von NH_3 zu NH_2 und H-Atomen mit geringer Wahrscheinlichkeit eine weitere Anregung des NH_3-Moleküls im $\tilde{A}\ ^1A_2''$-Zustand möglich ist. Die sequentielle Zweiphotonenabsorption führt zum NH($A\ ^3\Pi$).

Eine qualitative Aussage über die Wahrscheinlichkeit des Zweiphotonenprozesses in Konkurrenz zur Prädissoziation kann über eine Abschätzung gewonnen werden.
Aus der diffusen Rotationsstruktur des Ammoniakspektrums[26] kann man grob die Prädissoziationsrate des angeregten $\tilde{A}\ ^1A_2''$-Zustands abschätzen. So wurde für ND_3 eine schwache Fluoreszenzemission ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$) beobachtet[55], aus der sich die Prädissoziationslebensdauer des $\tilde{A}$-Zustands mit kleiner als 10 ps ergab. Für NH_3 wurde eine vergleichbare Fluoreszenz nicht gefunden, was auf eine noch schnellere Prädissoziation ($\tau \leq 1$ ps) schließen läßt.

Die Laserintensität beträgt durchschnittlich 100 mJ; bei einem Strahlprofil von 3 x 0,6 cm^2 und einer Dauer von 15 ns entspricht dies etwa 3,3 x 10^{24} Photonen/cm^2s. Ammoniak absorbiert bei 193 nm etwa σ_{193} = 300 $cm^{-1}atm^{-1}$ (= 1,1 x $10^{-17}cm^2$)[25,52]. Bei einem Gesamtdruck von 0,1 Torr werden auf einem Zentimeter Absorptionsstrecke ca. 4% des Laserlichts vom Gas absorbiert. Die Konzentration von NH_3 im $\tilde{A}\ ^1A_2''$-Zustand beträgt im Strahlengang also rund 2 x 10^{15} Moleküle/cm^3. Nimmt man an, daß der Absorptionskoeffizient von angeregtem NH_3 ($\tilde{A}\ ^1A_2''$) etwa zehnmal größer ist als für den Grundzustand, so erhält man die Rate für sequentielle Zwei-Photonenabsorption durch Multiplikation von Laserintensität und Absorptionsquerschnitt, also 3,3 x 10^{24} x 1,1 x 10^{-16} s^{-1} ≈ 4 x 10^8 s^{-1}, während die Prädissoziationsrate mit ≈ 10^{12} s^{-1} wesentlich schneller ist.

Die Wahrscheinlichkeit einer Zwei-Photonenanregung beträgt also nur 0,04% verglichen mit der Prädissoziation, d.h. nur 0,04% aller angeregten NH_3-Moleküle vermögen nach dieser Schätzung ein zweites Photon zu absorbieren. Unter der Voraussetzung, daß dann nur der Zerfall zu NH($A\ ^3\Pi$) + H + H möglich ist, errechnet sich die Konzentration von angeregtem NH zu 7 x 10^{11} Moleküle/cm^3 im Strahlengang. Diese Konzentration ist für einen Fluoreszenznachweis durchaus geeignet, und die NH-Bande bei 336 nm besitzt die größte Intensität von allen in dieser Arbeit untersuchten Fluoreszenzemissionen.

Eine von Halpern et al[52] vorgeschlagene Formel zur Berechnung der NH ($A\ ^3\Pi$)-Konzentration erbrachte 6 x 10^{11} Moleküle/cm^3 bei 3 x 10^{24} hν/cm^2s in sehr guter Übereinstimmung mit der ersten Abschätzung. Die Wahrscheinlichkeit der Zwei-Photonenabsorption kann durch Fokussierung des Lasers vergrößert werden, da im Fokus die Laserintensität auf ca. 10^{27} Photonen/cm^2s [52] anwächst. Damit steigt die Absorptionswahrscheinlichkeit um drei Zehnerpotenzen und

das Verhältnis von Zwei-Photonenabsorption zu Prädissoziation beträgt nur noch 1:10. Die mögliche NH($A\,^3\Pi$)-Konzentration beträgt dann im Fokus des Laserstrahls ca. 10^{14} Moleküle/cm^3.

Die abschließende Frage lautet, warum die Photolyse mit einem ArF-Laser praktisch selektiv zum NH ($A\,^3\Pi$)-Zustand führt, wenn man einmal von der sehr schwachen b → X-Emission[51] absieht. Experimente mit konventionellen UV- und Vakuum-UV-Lichtquellen haben gezeigt, daß im wesentlichen neben NH_2 ($\tilde{X}\,^2B_1$) die angeregten Singulett-Zustände $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$ und $c^1\Pi$ gebildet werden[1]. Bei der Elektronenstoßanregung von NH_3 bis 120 eV wurde die gemeinsame Bildung von NH ($c^1\Pi$) und ($A\,^3\Pi$) beobachtet[56].
NH ($A\,^3\Pi$) wurde auch bei der Photolyse von NH_3 mit Synchrotronstrahlung unter 100 nm beobachtet[57].
Beim ArF-Laser hängt die Bildung von NH ($A\,^3\Pi$) sehr wahrscheinlich mit dem Anregungsprozess zusammen. Die sequentielle Zwei-Photonenabsorption ist, wie jeder Übergang elektrischer Dipolstrahlung, an bestimmte Auswahlregeln geknüpft, die sich für kleine Moleküle insbesondere auf Spinerhaltung und Symmetriekorrelationen beziehen[58]. Es soll kurz versucht werden, dies am Beispiel des NH_3-Moleküls zu erläutern.

Da von NH_3 keine angeregten Triplett-Zustände bekannt sind, kann man davon ausgehen, daß nur Übergänge im Singulett-System eine Rolle bei den Photodissoziationsprozessen spielen (Spinerhaltung). Weiterhin deuten alle Anzeichen darauf hin, daß die bekannten angeregten Zustände planare Struktur besitzten (D_{3h}-Symmetrie). Der pyramidale $^1A_1'$-Grundzustand korreliert unter diesen Voraussetzungen mit angeregten NH_3-Zuständen der Symmetrie A_1' und A_2'', d.h. Zustände dieser Symmetrie sind durch Absorption eines Photons erreichbar. Die Absorption des zweiten Photons korreliert dann entsprechend den Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung mit Zuständen der Symmetrie A_1' bzw.

E" der D_{3h}-Symmetriegruppe[58]. Im Fall der A_1'-Symmetrie besteht Übereinstimmung zwischen Ein-Photonen- und Zwei-Photonenabsorption, man kann gleiche Dissoziationsprodukte für beide Anregungsprozesse erwarten. Es existiert aber noch jeweils eine zweite Symmetrie (A_2'' für Ein-Photonenabsorption, E" für Zwei-Photonenabsorption), so daß bei der Dissoziation unterschiedliche Photolyseprodukte gebildet werden können. Diese Plausibilitätsbetrachtung soll nichts beweisen, sondern andeuten, daß bei Einhaltung der Symmetriekorrelationen angeregte NH_3-Zustände zu unterschiedlichen Produkten dissoziieren können, je nachdem ob sie durch Absorption eines Photons oder sequentielle Absorption von zwei Photonen gebildet wurden.
Es ist nicht möglich, die Produktzustände von NH zu bestimmen, die bei der Dissoziation von hochangeregtem $^1A_1'$, $^1A_2''$ bzw. $^1E''$ entstehen können, da mit dem Dissoziationsprozess eine Symmetrieerniedrigung von D_{3h} über C_{2v} zu $C_{\infty v}$ verbunden ist. Diese Symmetrieerniedrigung führt im Falle des E"-Zustandes zur Korrelation mit Σ^-, Δ und Π-Zuständen. Ohne weitere Zusatzinformationen, wie z.B. Oszillatorenstärken der Übergänge im NH_3, können weitere Angaben über den Mechanismus der Photodissoziation mit dem ArF-Laser nicht gemacht werden.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Ammoniakphotolyse mit einem ArF-Laser zur Bildung von NH-Radikalen im $A\ ^3\Pi$-Zustand führt, während die bisher bekannten Photolysetechniken Imino-Radikale in Singulett-Zuständen bzw. Singulett- und Triplett-Zuständen bilden. Es sollte daher möglich sein, die Kinetik von NH ($A\ ^3\Pi$) emissionsspektroskopisch zu untersuchen, ohne daß störende Emissionen von anderen Zuständen die Messungen beeinflussen. Man kann z.B. durch zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Druck verschiedener Zusatzgase M die Löschgeschwindigkeitskonstanten $k_q(M)$ bestimmen.

III. 3. ND_3

Analog zu den Untersuchungen an NH_3 wurden Experimente mit ND_3 durchgeführt. Es galt die Frage zu klären, ob eine Ähnlichkeit im photochemischen Verhalten beobachtet werden kann, bzw. welche Unterschiede experimentell feststellbar sind.
Abweichende Resultate werden mit den Ergebnissen der NH_3-Photolyse verglichen und diskutiert.
Das verwendete ND_3 (Fa. Carl Roth, D-Gehalt >98%) wurde aus einer Kleinstahlflasche ohne weitere Reinigungsmethoden entnommen und über ein Nadelventil in das Photolysegefäß dosiert. Wurde zuvor mit NH_3 gearbeitet, war es empfehlenswert, das Gefäß einige Male statisch mit ND_3 (ca.0,8 Torr) zu füllen und eine zeitlang stehen zu lassen, da wahrscheinlich große Mengen NH_3 an den Innenwänden der Photolysezelle adsorbiert sind.

Im Vakuum-UV wurden keine Emissionen beobachtet, wenn ND_3 mit dem Licht des ArF-Lasers photolysiert wurde.
Im UV-Bereich findet man die Emission von $ND(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$ entsprechend den Resultaten der NH_3-Photolyse.
Es wurden die gleichen Vibrationsbanden wie beim NH beobachtet: (1,0) bei 312,3 nm, (0,0) bei 335,9 nm, (1,1) bei 336,2 nm und (0,1) bei 363,7 nm.
Zusätzlich konnte noch eine sehr schwache Emission bei 471 nm festgestellt werden, die zum 0,0-Übergang des Systems $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ gehört. Diese Emission wurde bei der Photolyse von NH_3 nicht gefunden, obwohl sie von Donnelly et al. [51] bei der ArF-Photolyse von NH_3 sehr schwach beobachtet wurde.
Möglicherweise wird der $b^1\Sigma^+$ - Zustand mit ND_3 stärker gebildet als mit NH_3, so daß bei den Experimenten mit NH_3 die Nachweisempfindlichkeit nicht ausreichte, um die schwache Emission von $NH(b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-)$ zu beobachten.

Da die Emission von $b^1\Sigma^+$ mehr als tausendmal schwächer ist als die Triplettbanden, soll sich das Interesse auf die (0,0)-Bande des A → X-Übergangs konzentrieren. Ein Spektrum mit Rotationsstruktur zeigt Abb. III.11. Im oberen Teil (a) ist das Spektrum einer Mikrowellenentladung dargestellt, darunter (b) das mit dem Laser erzeugte Spektrum. Wie beim NH sind deutliche Unterschiede in der Rotationsstruktur erkennbar; auf die genaue Auswertung wird noch eingegangen.
Abweichend zum NH ist die (1,1)-Bande etwa 20 mal schwächer als die (0,0)-Bande (NH: 50 mal schwächer). Bei gleichen Übergangswahrscheinlichkeiten und Franck-Condon-Faktoren für die (0,0)- und (1,1)-Banden bedeutet dies, daß beim ND der $A^3\Pi$- Zustand ($v'=1$) etwa doppelt so stark bevölkert wird wie beim NH. Auf eine mögliche Begründung des Unterschieds wird später eingegangen, wenn die energetischen Verhältnisse bei der Photodissoziation besprochen werden.

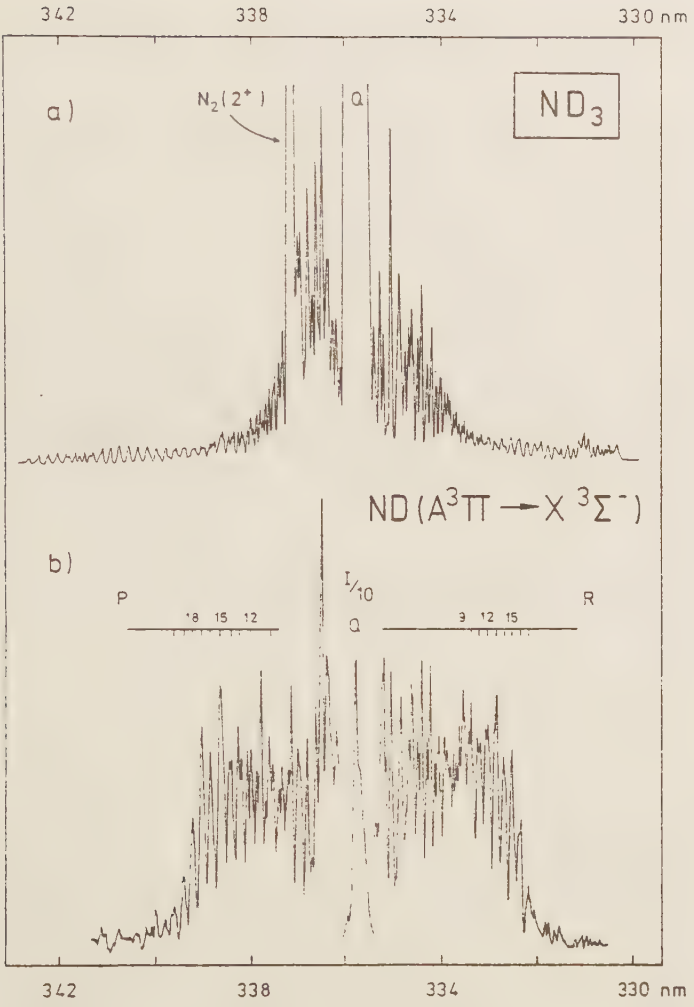


Abbildung III.11: Spektrum von $ND(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$, (0,0)-Bande
a) erzeugt mit einer Mikrowellenentladung (0,3 Torr ND_3 und 0,7 Torr Ar)
b) erzeugt mit dem ArF-Laser (0,1 Torr ND_3).

Die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzintensität der (0,0)-Bande wurde bestimmt (Abb. III.12). Man erkennt den linearen Anstieg für kleine ND_3-Drücke. Das Maximum liegt bei etwa 0,2 Torr, und für hohe ND_3-Drücke fällt die Intensität aufgrund der Löschprozesse und der Vorabsorption wieder ab. Gegenüber der entsprechenden Messung beim NH_3 fällt die Verschiebung des Maximums zu höheren Drücken auf. Dies kann mit dem geringeren Absorptionskoeffizienten von ND_3 bei 193 nm erklärt werden. Eine Abschätzung der Daten von Koda und Back [59] ergibt $\sigma_{193} = (5,6 - 7,4) \times 10^{-18}$ cm^2 (150 - 200 cm^{-1}atm^{-1}) und damit etwa die Hälfte des NH_3-Absorptionskoeffizienten. 0,1 Torr ND_3 absorbieren demnach 2% des Laserlichts pro Zentimeter Absorptionsweg im Strahlengang des Lasers.

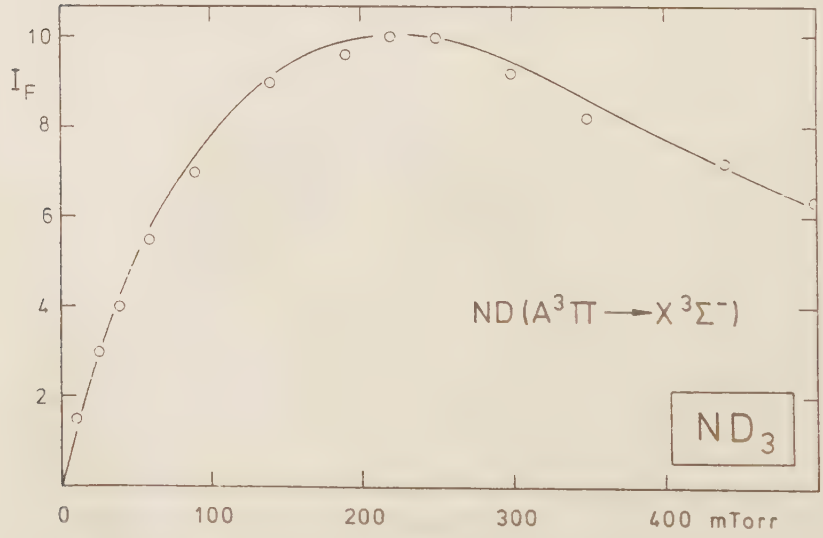


Abbildung III.12 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von ND($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$) bei 335,9 nm vom ND_3-Druck.

Man kann abschätzen, daß die ND-Triplettemission unter gleichen experimentellen Bedingungen (Gasdruck, Spaltbreite, Laserintensität) mindestens zweimal schwächer sein sollte als die NH-Emission. Gefunden wird, daß die ND-Emission etwa 3-4 mal schwächer ist als die NH-Emission.

Die Lebensdauer des ND $A^3\Pi$-Zustands in Abhängigkeit vom ND_3-Druck wurde ebenfalls gemessen [32]. Abb. III.13 zeigt die entsprechende Auftragung. Danach ergibt sich die Strahlungslebensdauer zu τ_o = 435 ± 30 ns, und die Geschwindigkeitskonstante für Löschung durch ND_3 beträgt $k_q(ND_3)=(3,3 \pm 0,3)\times 10^{-10}$ cm^3/s (Fehlergrenzen $\pm 3\sigma$). Die Messungen der Lebensdauer wurden bei 335,9 nm durchgeführt. Dort liegen die intensiven Q-Zweige der A → X-Emission, so daß die angegebenen Werte eine Mittelung für viele Rotationsniveaus darstellen.

Es wäre sicherlich interessant diese Messungen in P- und R-Zweig für einzelne Rotationsniveaus mit geringer Spaltbreite durchzuführen.

Eine Messung der Lebensdauer für $ND(A^3\Pi)$ ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es wurde bisher angenommen, daß die Lebensdauern des $A^3\Pi$-Zustands für ND und NH übereinstimmen, ebenso wie die Löschgeschwindigkeitskonstanten [37].

In der vorliegenden Arbeit zeigt sich ein geringer Unterschied bezüglich des ND-Radikals. Sowohl Lebensdauer als auch Löschgeschwindigkeitskonstante sind kleiner als beim $NH(A^3\Pi)$ (τ_o=480 ± 40 ns, $k_q(NH_3)=(4,4 \pm 0,4)\times 10^{-10}$ cm^3/s). Bei der Strahlungslebensdauer ist der Unterschied gering aber messbar; die Geschwindigkeitskonstanten für Löschung durch das Muttermolekül unterscheiden sich um 30%.

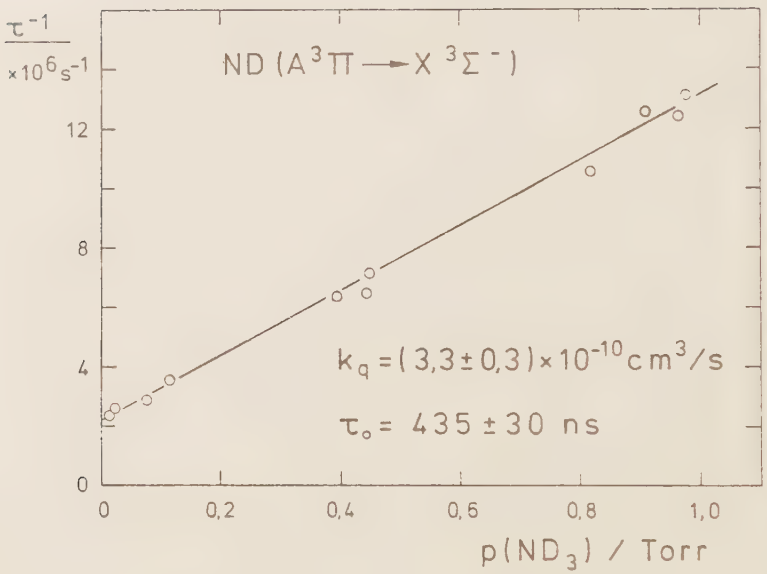


Abbildung III.13 : Reziproke Lebensdauer τ^{-1} von $ND(A^3\Pi, v'=0)$ in Abhängigkeit vom ND_3-Druck.

Unterschiede in der Strahlungslebensdauer bei Isotopen können im wesentlichen durch zwei Effekte bewirkt werden [60]

a) unterschiedliche Spin-Bahn-Wechselwirkung und
b) unterschiedliche Überlappung der vibronischen Wellenfunktionen.

Unterschiedliche Spin-Bahn-Wechselwirkung spielen bei größeren Kernen eine Rolle, für NH oder ND sollten die Effekte gering sein [60].

Die Überlappung der vibronischen Wellenfunktionen wird im wesentlichen durch das elektronische Übergangsmoment und den Franck-Condon-Faktor bestimmt. Das elektronische Übergangsmoment hängt nur wenig vom Isotop ab, so daß die wahrscheinliche Ursache für unterschiedliche Lebensdauern in den F-C-Faktoren liegen sollte [60].
Man kann abschätzen, daß aufgrund der spektroskopischen Konstanten [39] der Franck-Condon-Faktor für ND etwas größer sein sollte als für NH, so daß eine geringfügig kürzere Lebensdauer resultieren könnte, wie das Experiment andeutet.
Die Konsequenz dieser Resultate liegt in einer Korrektur der Daten von Kawasaki et al. [37], deren Löschmessungen von ND mit anderen Zusatzgasen (M=Kr, Xe) auf den Annahmen $\tau_o(ND)=\tau_o(NH)=500$ ns und $k_q(ND_3)=k_q(NH_3)=5{,}1\times10^{-10}cm^3/s$ beruhen. Es wäre sicher interessant, die Löschung von $ND(A^3\Pi)$ mit einer Reihe von Zusatzgasen zu untersuchen, da in der Literatur diesbezüglich eine Lücke existiert.

Analog zu den Resultaten bei der NH_3-Photolyse konnte erwartet werden, daß zur Bildung von $ND(A^3\Pi)$ zwei Photonen benötigt werden. Die entsprechende Messung (Abb. III.14) erbrachte die quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität. Die Messung wurde für die Q-Zweige durchgeführt, wo man eine beginnende Sättigung ab 50 mJ/cm^2 beobachten kann.
Zum Vergleich wurde auf einer Linie im R-Zweig (N'=12) gemessen. Diese Emission ist etwa 100 mal schwächer und zeigt keine Sättigungseffekte.

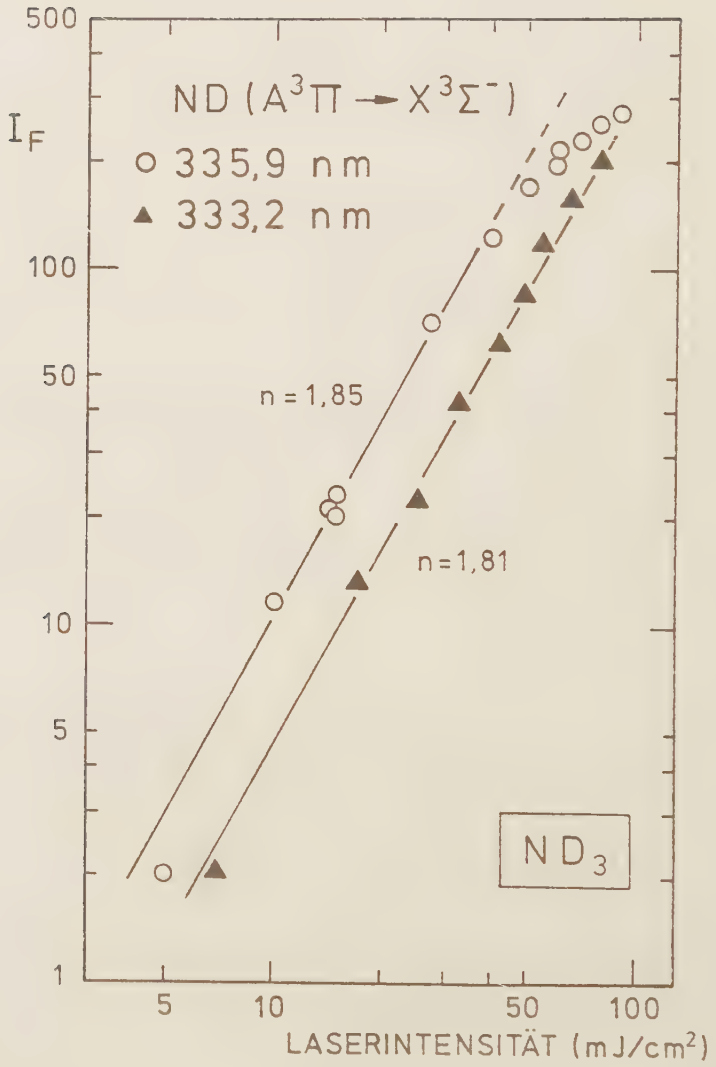


Abbildung III.14 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der ND($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$)-Emission von der Laserintensität.

Aufgrund des Isotopieeffektes liegen die Linien im P- und R-Zweig des ND-Spektrums dichter beieinander, und es kommt häufiger zu Überlagerungen, was die Bestimmung der Rotationstemperatur erschwert.
Die in P- und R-Zweig beobachteten Linien wurden mit den Daten von Bollmark et al. [61] verglichen und sind in Tabelle III.3 zusammengestellt. Die Übereinstimmung der Wellenlängen zwischen der vorliegenden Arbeit (Spalte 1) und Bollmark et al. [61] (Spalte 2) ist als gut zu bezeichnen. Die integralen Intensitäten (Spalte 3) wurden wie beim NH bestimmt und beziehen sich auf das gemeinsame Niveau N', da die einzelnen Rotationsniveaus J' nicht aufgelöst werden konnten. Die zur Bestimmung der Rotationstemperatur notwendigen Hönl-London-Faktoren S(J',J'') (letzte Spalte) wurden vom NH (Kap. III.2) übernommen, da in die Berechnung keine molekülspezifischen Parameter eingehen.
Wie man sieht ist die Intensität in P- und R-Zweig für N'=9 bis N'=15 etwa konstant, ab N'=16 beginnt sie stark abzunehmen. Die letzte beobachtete Linie in P- und R-Zweig stammt von N'=21.

Eine angenäherte, relative Besetzung der Rotationsniveaus von ND($A^3\Pi$, v'=0) erhält man unter Benutzung von Gleichung III.27 mit den Daten von Tabelle III.3 entsprechend den Untersuchungen am NH-Radikal. Die Resultate für ND sind in Abb. III.15 für P- und R-Zweig dargestellt (offene Kreise). Ein Vergleich mit dem Spektrum einer Mikrowellenentladung von 0,2 Torr ND_3 in 0,8 Torr Ar ist ebenfalls eingezeichnet (schwarze Punkte).

Tabelle III.3 : Beobachtete Emissionslinien der (0,0)-Bande von ND($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$) mit Intensitäten, Zuordnung und berechneten Linienstärken S(J',J"). Zum Vergleich sind die Wellenlängen nach Bollmark et al. [61] angegeben.

R Wellenlänge λ (Å) diese Arbeit	Bollmark et al.[61]	Intens. (relat. Einh.)	Zuordnung J'	N'	J"	N"	Linienstärke S(J',J")	
—	3356,74	—	1	2	0	1	1,53	R_1
—	3354,09			3		2	2,02	R_1
3351.2	3351,06	—	2	2	1	1	1,35	R_2
3349,4 b	3349,13			1		0	0,64	R_3
3351,8	3351,67			4		3	2,51	
3349,4 b	3349,34	—	3	3	2	2	1,94	
3347,6 b	3347,88			2		1	1,39	
3349,4 b	3349,40			5		4	3,01	
3347,6 b	3347,56	—	4	4	3	3	2,47	
3346,5	3346,35			3		2	1,94	
3347,6 b	3347,23			6		5	3,51	
3345,3 b	3345,47	—	5	5	4	4	2,98	
3344,7	3344,70			4		3	2,47	
3345,3 b	3345,14			7		6	4,00	
3343,9	3343,89	—	6	6	5	5	3,50	
3343,1 b	3342,98			5		4	3,00	
3343,1 b	3343,09			8		7	4,50	
3342,1	3342,03	—	7	7	6	6	4,00	
3341,2 b	3341,22			6		5	3,50	
3341,2 b	3341,08			9		8	5,00	
3340,2	3340,17	—	8	8	7	7	4,50	
3339,3 b	3339,45			7		6	4,00	
3339,3 b	3339,12			10		9	5,50	
3338,4	3338,32	570	9	9	8	8	5,00	
3337,7	3337,67			8		7	4,50	
3337,2	3337,19			11		10	6,00	
3336,5	3336,48	500	10	10	9	9	5,50	
3335,9	3335,90			9		8	5,00	
3335,2	3335,29			12		11	6,50	
3334,5	3334,67	480	11	11	10	10	6,00	
3334,2	3334,13			10		9	5,50	
3333,4	3333,42			13		12	7,00	
3332,7	3332,86	500	12	12	11	11	6,50	
3332,3	3332,38			11		10	6,00	
3331,5	3331,59			14		13	7,50	
3331,0 b	3331,09	490	13	13	12	12	7,00	
3331,0 b	3330,65			12		11	6,50	
3329,6	3329,79			15		14	8,00	
3329,3	3329,34	510	14	14	13	13	7,50	
3329,0	3328,93			13		12	7,00	
	3328,02			16		15	8,50	
3327,6	3327,62	470	15	15	14	14	8,00	
	3327,24			14		13	7,50	
	3326,29			17		16	9,00	
3326.0	3325,93	360	16	16	15	15	8,50	
	3325,59			15		14	8,00	
	3324,60			18		17	9,50	
3324.3	3324,27	280	17	17	16	16	9,00	
	3323,95			16		15	8,50	
	3322,94			19		18	10,00	
3322.7	3322,64	160	18	18	17	17	9,50	
	3322,35			17		16	9,00	
	3321,34			20		19	10,50	
3320,9	3321,06	70	19	19	18	18	10,00	
	3320,78			18		17	9,50	
	3319,75			21		20	11,00	
3319,3	3319,51	30	20	20	19	19	10,50	
	3319,26			19		18	10,00	

P Wellenlänge λ (Å) diese Arbeit	Bollmark et al.[61]	Intens. (relat. Einh.)	Zuordnung J'	N'	J"	N"	Linienstärke S(J',J")	
—	3355,96				0		1	0,02	P_3
—	3358,63	—		1	1	2	2	0,75	P_2
3362,7	3362,66				2		3	1,12	P_1
3359,0	3359,09				1		2	0,48	
3361,0	3360,94	—		2	2	3	3	1,07	
3364,0 b	3363,97				3		4	1,56	
3362,0	3361,72				2		3	0,99	
3364,0 b	3363,17	—		3	3	4	4	1,53	
3365,5 b	3365,51				4		5	2,04	
3364,0 b	3364,12				3		4	1,49	
3365,5 b	3365,33	—		4	4	5	5	2,02	
3367,3 b	3367,18				5		6	2,52	
3366,4	3366,39				4		5	1,99	
3367,3 b	3367,43	—		5	5	6	6	2,51	
3368,7 b	3368,94				6		7	3,02	
3368,7 b	3368,59				5		6	2,50	
3369,3	3369,50	—		6	6	7	7	3,01	
3370,7 b	3370,76				7		8	3,51	
3370,7 b	3370,72				6		7	3,00	
3371,4	3371,53	—		7	7	8	8	3,51	
3372,6 b	3372,60				8		9	4,01	
3372,6 b	3372,83				7		8	3,50	
3373,5	3373,55	—		8	8	9	9	4,00	
3374,7 b	3374,48				9		10	4,50	
3374,7 b	3374,91				8		9	4,00	
3375,5	3375,56	810		9	9	10	10	4,50	
3376,3	3376,37				10		11	5,00	
3376,8	3376,97				9		10	4,50	
3377,4	3377,55	750		10	10	11	11	5,00	
3378,2	3378,27				11		12	5,50	
3379,4 b	3379,00				10		11	5,00	
3379,4 b	3379,54	720		11	11	12	12	5,50	
3380,1	3380,18				12		13	6,00	
3381,0	3381,01				11		12	5,50	
3381,4	3381,56	780		12	12	13	13	6,00	
3381,9	3382,08				13		14	6,50	
3383,1	3383,03				12		13	6,00	
3383,4	3383,49	740		13	13	14	14	6,50	
3383,9	3383,99				14		15	7,00	
3385,0	3385,02				13		14	6,50	
3385,3	3385,44	830		14	14	15	15	7,00	
3385,9	3385,90				15		16	7,50	
3387,1	3387,01				14		15	7,00	
3387,5	3387,39	690		15	15	16	16	7,50	
3387,7	3387,80				16		17	8,00	
	3388,98				15		16	7,50	
3389,4	3389,33	520		16	16	17	17	8,00	
	3389,70				17		18	8,50	
	3390,94				16		17	8,00	
3391,3	3391,26	300		17	17	18	18	8,50	
	3391,60				18		19	9,00	
	3392,88				17		18	8,50	
3393,1	3393,19	230		18	18	19	19	9,00	
	3393,49				19		20	9,50	
	3394,84				18		19	9,00	
3395.0	3395,11	130		19	19	20	20	9,50	
	3395,39				20		21	10,00	
	3396,77				19		20	9,50	
3397,0	3397,03	50		20	20	21	21	10,00	
	3397,27				21		22	10,50	

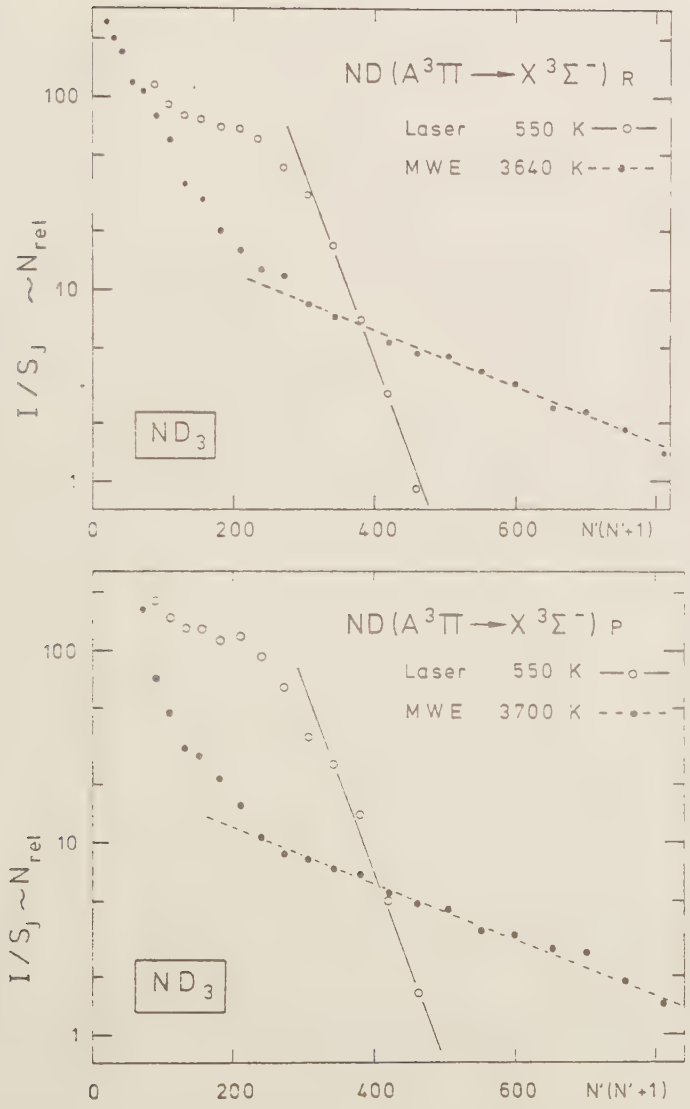


Abbildung III.15 : Relative Besetzung der Rotationsniveaus von $ND(A^3\Pi, v'=0)$:
O mit dem Laser erzeugtes Spektrum,
● Spektrum der Mikrowellenentladung;
oben: R-Zweig,

Wie beim NH wird der Unterschied zwischen beiden Anregungsmethoden sofort deutlich. Für das mit dem ArF-Laser erzeugte Spektrum fällt die relative Besetzung der Rotationsniveaus mit steigendem Rotationsquant zunächst langsam ab. Die Rotationstemperatur (Gleichung III.28) beträgt etwa 3300 K in P- und R-Zweig.
Ab dem Rotationsquant N'=16 beginnt die Besetzung rasch abzufallen, entsprechend einer Rotationstemperatur von 550 K in P- und R-Zweig. Die Rotationstemperaturen lassen sich mit einer Genauigkeit von nicht besser als ±10% bestimmen. Die plötzliche Abnahme in der Rotationsbesetzung wird für P- und R-Zweig beim ND ebenso gefunden wie beim NH (T_{rot}=760 K), die Rotationstemperaturen liegen beim ND ca.200 K niedriger. Dies deutet auf eine stärkere Änderung in der Besetzung der Rotationsniveaus an der Abbruchstelle beim ND gegenüber dem NH hin. Die Kante ist beim ND (N'=16) im Vergleich zum NH(N'=14) zu höheren Rotationsquanten verschoben.
Vermutlich ist die Besetzungsänderung noch stärker ausgeprägt als die Abbildung III.15 zeigt, da eine Mittelung über verschiedene J'-Niveaus vorgenommen wurde.
Das Spektrum der Mikrowellenentladung zeigt, daß die Rotationsniveaus hier völlig anders besetzt sind.
Der Verlauf der relativen Besetzung ist für niedrige Rotationsniveaus durch einen steilen Abfall gekennzeichnet (T_{rot}= 800 K in P- und R-Zweig). Für hohe Rotationsniveaus (N' >15) nimmt die Besetzung nur noch langsam ab (T_{rot}= 3700 K im P- und R-Zweig). Diese Werte liegen etwa halb so hoch wie bei den entsprechenden NH-Spektren aus einer Mikrowellenentladung von NH_3 und Argon (T_{rot}= 6000 K), während der steile Abfall zu Anfang mit ca.800 K Rotationstemperatur für NH und ND übereinstimmt.

Sehr wahrscheinlich hängt es bei den Spektren der Mikrowellenentladung vom Ammoniakpartialdruck und der Mikrowellenleistung ab, welche Rotationstemperatur für hohe Rotationsniveaus erhalten wird.
Die Übereinstimmung zwischen NH und ND bezüglich der Abbruchkante in der Rotationsbesetzung legt die Vermutung

Mechanismus wie beim $NH(A^3\Pi)$ erfolgen könnte. Dies wird durch den beobachteten Zwei-Photoneneffekt in beiden Fällen gestützt.

Man kann annehmen, daß beim ND_3 die Energie der beiden Laserphotonen zur Dissoziation in ND und in zwei D-Atome, sowie zur Rotationsanregung von $ND(A^3\Pi)$ verwendet wird. Eine Abschätzung der thermodynamischen Daten soll das Mass der Rotationsanregung aufzeigen. In den Tabellenwerken der Thermodynamik sind in der Regel keine Angaben über die Standardbildungsenthalpien deuterierter Verbindungen enthalten, so daß hier eine Analogie zum Wasser benutzt werden soll [62]. Ersetzt man sukzessive die H-Atome durch D-Atome sinkt die Standardbildungsenthalpie $\Delta H^O(298)$ um jeweils 0,9 kcal/mol. Ebenso unterscheiden sich die Enthalpien von OH und OD um ca.0,7 kcal/mol, und bei H und D beträgt die Enthalpiedifferenz ebenfalls 0,9 kcal/mol.
Nimmt man an, daß beim Ammoniak der Austausch von H durch D eine Enthalpieerniedrigung um 0,9 kcal/mol bewirkt, so errechnet sich die Enthalpie der Reaktion

$$ND_3 \rightarrow ND + D + D \qquad \text{(III.29)}$$

$$\text{zu} \quad \Delta H_R = \Delta H(ND) + 2x\Delta H(D) - \Delta H(ND_3) \qquad \text{(III.30)}$$

$$= 81,7 + 2x53 - (-13,7) \text{ kcal/mol}$$

$$= 201,4 \text{ kcal/mol} = 70.444 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Anregungsenergie für den X ← A-Übergang beträgt 29.799 cm^{-1} [39], so daß die Bildung von angeregtem ND aus ND_3 eine Energie von ca.100.243 cm^{-1} benötigt. Die Differenz zur Energie von zwei Laserphotonen beträgt dann etwa 3200 cm^{-1}, die für Rotationsanregung zur Verfügung stehen. Das maximale Rotationsniveau errechnet sich dann mit den Daten von Huber und Herzberg [39] zu N'=19.
Berücksichtigt man die Ungenauigkeit in der Abschätzung, so ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sehr

Niveau N'=21 in P- und R-Zweig.
Es kann angenommen werden, daß bei der Photolyse von ND_3 mit dem ArF-Laser angeregtes ND im Zustand $A^3\Sigma^-$ durch Absorption von zwei Laserphotonen gebildet wird, die Restenergie der beiden Laserphotonen von ca.3200 cm^{-1} wird selektiv zur Rotationsanregung im angeregten ND verbraucht. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen bei der NH_3-Photolyse gut überein, wobei es gewisse Unterschiede bezüglich der Rotationstemperaturen, der Anregung von v'=1 und dem obersten besetzten Rotationsniveau gibt.
Vermutlich können diese Unterschiede durch die spektroskopischen Verhältnisse bei NH und ND erklärt werden. Die Energieniveaus liegen beim ND aufgrund des Isotopieeffektes dichter beieinander (höhere Niveaudichte) als beim NH. Dagegen steht beim NH mehr Energie für Rotationsanregung (4500 cm^{-1}) zur Verfügung als beim ND(3200 cm^{-1}). Dies könnte möglicherweise die höhere Rotationsanregung beim NH erklären. Die stärkere Anregung von v'=1 bei ND gegenüber NH hängt wahrscheinlich mit dem Bildungsmechanismus aus hochangeregtem ND_3 bzw. NH_3 zusammen. Die Wahrscheinlichkeit für eine Bildung von v'=1 ist für NH_3 und ND_3 aufgrund des Isotopieeffektes vermutlich verschieden.

An dieser Stelle soll auf Abb. III.9 zurückverwiesen werden. Dort sind mögliche Dissoziationsprozesse von ND_3 für Ein- und Zwei-Photonenabsorption in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen. Es zeigt sich, daß mit einem Laserphoton $ND_2(\tilde{X}^2B_1)$ oder $ND_2(\tilde{A}^2A_1)$ gebildet werden kann. Die Absorption eines Photons führt zum angeregten ND_3^* im Zustand $\tilde{A}^1A_2''$, der stark prädissoziiert ist [55,59].

Das Absorptionsspektrum von ND_3 im Bereich von 170-220 nm wurde von Douglas [26] beschrieben. Es besteht aus einer Bandenprogression, die der ν_2'-Schwingung zugeordnet werden kann . Nur für ν_2' =0 und ν_2' =1 konnte die Rotationsstruktur aufgelöst werden[26], obwohl die Linien durch Prädissoziation verbreitert sind. Douglas [26] gibt die Linien-

breiten mit 2,5 cm^{-1} bzw. 0,8 cm^{-1} an; dies entspricht einer Lebensdauer von etwa 2 bzw. 7 ps. Für $\nu_2' \geq 2$ sind die Banden diffus und zeigen keine Rotationsstruktur [26], d.h. die Lebensdauern sind wahrscheinlich kleiner als 1 ps.

Koda et al. [55] beschreiben die Beobachtung einer Fluoreszenz von $ND_3(\tilde{A} \rightarrow \tilde{X})$ bei einer Anregung mit einer Zinklampe (213,9 nm) oder einer Cadmium-Lampe (214,4 nm). Es konnten Banden von $\nu_2'=0$ und $\nu_2'=1$ nachgewiesen werden.

Koda und Back [59] verwendeten auch kürzerwellige Lichtquellen wie eine I_2/Ar-Mikrowellenentladung (206,2 nm) und eine Quecksilberresonanzlampe (185 nm).
Es zeigt sich, daß die Photolyse in allen Fällen zunächst zu $ND_2 + D$ führt. Aus den Absorptionsmessungen [59] kann geschlossen werden, daß ein Photon der Wellenlänge 193,3 nm $ND_3^* \tilde{A}^1A_2''$ ($\nu_2'=7$) bildet.

$$ND_3 + h\nu_L \ (193{,}3 \text{ nm}) \rightarrow ND_3^* (\tilde{A}\,^1A_2'', \nu_2'=7) \qquad \text{(III.31)}$$

Das Niveau $\nu_2'=7$ ist stark prädissoziiert ($\tau_0 \leq 1$ ps) und zerfällt zu $ND_2 + D$. Mit der Prädissoziation konkurriert die Absorption des zweiten Laserphotons. Die Wirksamkeit des Zweiphotonenprozesses soll analog zum NH_3 abgeschätzt werden. Die Möglichkeit, daß ND_2 als Primärprodukt ein weiteres Laserphoton absorbiert und $ND(A^3\Pi)$ bildet, kann mit ähnlichen Argumenten wie beim NH_2 sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Für die Abschätzung werden folgende Daten benutzt:

Laserintensität	$I_L = 3{,}3\times10^{24}\ h\nu/cm^2s$
Absorptionskoeffizienten	
(für das erste Photon)	$\sigma_{193}(ND_3) = 6{,}3\times10^{-18}\ cm^2$
(für das zweite Photon)	$\sigma_{193}(ND_3^*) = 6{,}3\times10^{-17}\ cm^2$
Prädissoziationslebensdauer	$\tau(ND_3^*) \leq 10^{-12}$ sec

Bei einem Gesamtdruck von 0,1 Torr ND_3 in der Photolysezelle werden im Strahlengang des Lasers pro Zentimeter Absorptionsstrecke ca.2% des Laserlichtes absorbiert. Es entstehen etwa $1x10^{15}$ angeregte ND_3^*-Moleküle pro cm^3 im Strahlengang.
Absorbiert ND_3^* im $\tilde{A}\ ^1A_2''$ -Zustand 10 mal stärker als im Grundzustand, so errechnet sich die Rate für die sequentielle Zwei-Photonenabsorption zu etwa $2x10^8 s^{-1}$; dagegen ist die Prädissoziation mit $\geq 1x10^{12}\ s^{-1}$ sehr viel schneller. Die Wahrscheinlichkeit für eine Zwei-Photonenanregung beträgt also nur rund 0,02% verglichen mit der Prädissoziation.
Die Anfangskonzentration von $ND(A^3\Pi)$ beträgt dann entsprechend $2x10^{11}$ Moleküle/cm^3, wenn man voraussetzt, daß beim Zerfall des hochangeregten ND_3^{**} nur $ND(A^3\Pi)$ und 2 D-Atome entstehen können. Die erwartete Emissionsintensität der (0,0)-Bande bei ND sollte verglichen mit NH($7x10^{11}$ Moleküle/cm^3) etwa 3-4 mal schwächer sein; dies stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Da für die ND_3-Photolyse die gleichen Auswahlregeln und Symmetriebetrachtungen gelten, die schon beim NH_3 diskutiert wurden, soll nicht noch einmal darauf eingegangen werden.

Es ist möglich, durch Photolyse mit einem ArF-Excimerlaser selektiv ND-Radikale im $A^3\Pi$-Zustand zu erzeugen. Damit ist man in der Lage das Verhalten dieser Radikale zu untersuchen, insbesondere da bisher über das Löschverhalten von $ND(A^3\Pi)$ wenig bekannt ist. Es wäre sicherlich eine Bereicherung für die Theorie von Isotopieeffekten, wenn man unterschiedliches Löschverhalten bzw. die unterschiedliche Strahlungslebensdauer von NH und $ND(A^3\Pi)$ genauer erforschen würde.

III.4. N_2H_4 und $N_2H_4 \cdot H_2O$

Die Photolyse von Hydrazin und Hydrazinhydrat mit dem Excimer-Laser sollte die Ergebnisse der Untersuchungen mit NH_3 bestätigen und erweitern. Insbesondere die Zwei-Photonenprozesse zur Bildung angeregter Bruchstücke sollten wieder von Interesse sein.
Bei den photolytischen Untersuchungen an Hydrazin mit Licht im UV- bzw. Vakuum-UV-Bereich ging es in der Literatur immer um die Frage, welche Bindung primär gebrochen wird:
a) die N-N-Bindung oder b) eine der vier N-H-Bindungen [63-66].
Die Reaktionsenthalpien ΔH_R betragen für beide Reaktionen:

			ΔH_R (eV)	
N_2H_4	→	$NH_2 + NH_2$	2,34 ± 0,13	(III.32)
	→	$N_2H_3 + H$	3,30 ± 0,22	(III.33).

Wie die Ergebnisse der letzten Jahre zeigen [63-66], ist Reaktion III.33 bei Photolysewellenlängen um 200 nm der dominierende Prozess. Schurath und Schindler [63] bestimmten die Quantenausbeuten für Reaktion III.33 zu 97%, wenn N_2H_4 mit einer Jodlampe (206,2 nm) photolysiert wurde.
Arvis et al. [64] verwendeten Wellenlängen $\lambda > 200$ nm. Durch Absorptionsmessungen konnten kurzlebige Photolyseprodukte nachgewiesen werden, wobei N_2H_3 als Primärprodukt auftrat, während NH_2 als Sekundärprodukt identifiziert wurde. In der neuesten Arbeit von Hawkins und Houston [65] wurde N_2H_4 mit einem ArF-Laser photolysiert, und auch diese Autoren geben N_2H_3 als Primärprodukt an. Auf eine genauere Analyse dieser Arbeit [65] wird noch eingegangen.
Stief et al. [66] finden bei Verwendung einer Kr-Resonanzlampe (123,6 nm) die Emission von $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$ bei 336 nm, mit einer Xe-Lampe (147 nm) wurde keine NH-Emission gefunden [66]. Vergleichbare Experimente mit Hydrazinhydrat sind

In der vorliegenden Arbeit wurde mit wasserfreiem Hydrazin (Fa. Carl Roth, Reinheit > 99%) und mit Hydrazinhydrat $N_2H_4 \cdot H_2O$ (Fa. E. Merck, Reinheit > 99%) experimentiert. Die Resultate der ArF-Laserphotolyse werden für beide Substanzen zusammen beschrieben; abweichende Ergebnisse werden gesondert kommentiert.

Bei der Photolyse von N_2H_4 und $N_2H_4 \cdot H_2O$ mit dem ArF-Laser trat im Bereich von 200 bis 500 nm die Fluoreszenzemission von $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$ auf. Die stärkste Bande wurde vom (0,0)-Übergang beobachtet. Emission vom $b^1\Sigma^+$-Zustand wurde nicht gefunden, ebenso kein NH_2^* ($\tilde{A}^2A_1$). Hawkins und Houston [65] beobachten eine Fluoreszenz im sichtbaren Bereich (430-580 nm), die sie NH_2^* ($\tilde{A}^2A_1$) zuordnen. Sie entsteht durch Sekundärreaktionen von primär gebildeten H-Atomen mit N_2H_4 [65]. Möglicherweise war die Nachweisempfindlichkeit von Hawkins und Houston [65] größer als in der vorliegenden Arbeit, oder die Zeitauflösung bei Hawkins und Houston [65] war schlechter als in der vorliegenden Arbeit, wo nur Emissionen bis etwa 1 µs nach dem Laserblitz registriert wurden.

Das Verhältnis von $NH(A^3\Pi)$ im Zustand $v'=0$ zu $v'=1$ beträgt etwa 5:1. Die NH-Emission aus N_2H_4 und $N_2H_4 \cdot H_2O$ wird halb so stark beobachtet wie die NH-Emission aus NH_3.

N_2H_4 absorbiert das Laserlicht etwa so stark wie ND_3 ($\sigma_{193}=5{,}6\times10^{-18}cm^2$) [67]. Für $N_2H_4 \cdot H_2O$ konnte kein Absorptionskoeffizient ermittelt werden. Man kann abschätzen, daß sich die Absorptionskoeffizienten von $N_2H_4 \cdot H_2O$ und N_2H_4 bei 193 nm nicht wesentlich unterscheiden, da die Spektren unter gleichen experimentellen Bedingungen etwa gleichstark beobachtet werden, und Wasser bei 193 nm nur sehr schwach absorbiert ($\sigma_{193}(H_2O) < 10^{-20}cm^2$) [1].

Die Emissionsintensität der Q-Zweige des (0,0)-Übergangs hängt quadratisch von der Laserintensität ab, wie Abb. III.16 zeigt. Das deutet darauf hin, daß die Photolyse von Hydrazin und Hydrazinhydrat mit dem ArF-Laser angeregtes $NH(A^3\Pi)$ in einem Zwei-Photonenprozess bildet.

Dieses Ergebnis wird für N_2H_4 durch die Untersuchungen von Hawkins und Houston [65] bestätigt.

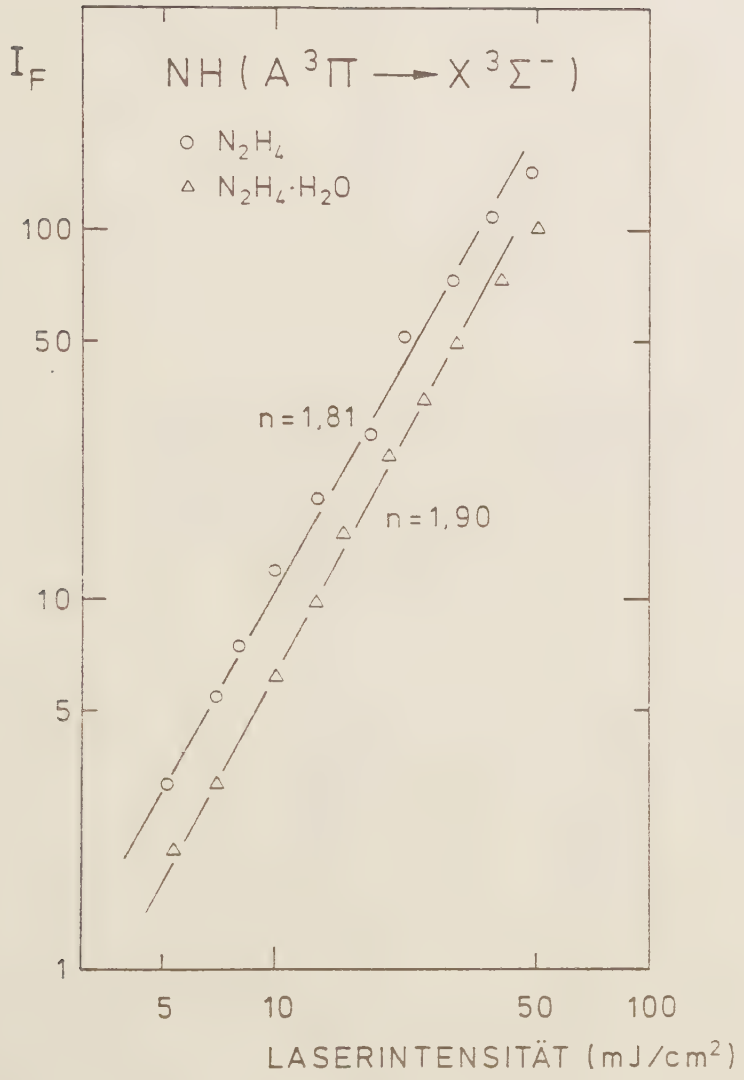


Abbildung III.16 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der NH-Emission von der Laserintensität (△ $N_2H_4 \cdot H_2O$, ○ N_2H_4) unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen.

Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Spektren der NH(A → X)-Emission unterscheiden sich für N_2H_4 (Abb. III.17) und $N_2H_4 \cdot H_2O$ (Abb. III.18) in ihrer Rotationsstruktur.

Bei der Photolyse von N_2H_4 stammen die intensivsten NH-Emissionslinien in P- und R-Zweig von $N' \approx 14$, das letzte beobachtete Rotationsniveau ist $N'=28$. Bei der Photolyse von $N_2H_4 \cdot H_2O$ wird, unter gleichen experimentellen Bedingungen wie beim N_2H_4, eine maximale Intensität für etwa $N'=10-11$ gefunden, das letzte beobachtete Rotationsniveau ist hier $N'=24$.

Die Auswertung bezüglich der Rotationstemperatur in beiden Fällen wurde entsprechend den Gleichungen III.27 und III.28 (Kap. III.2) durchgeführt. Die relative Besetzung der Rotationsniveaus ist in Abb. III.19 für N_2H_4 und Abb. III.20 für $N_2H_4 \cdot H_2O$ in Abhängigkeit von der Rotationsenergie $\{\sim N'(N'+1)\}$ dargestellt.

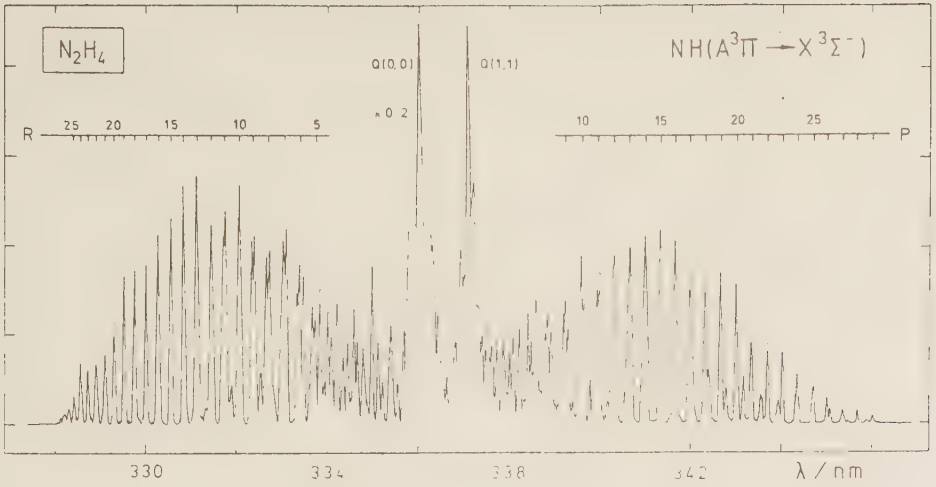


Abbildung III.17 : Spektrum von NH($A\,^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$), (0,0)-Bande, aus der Photolyse von N_2H_4 mit dem ArF-Laser.

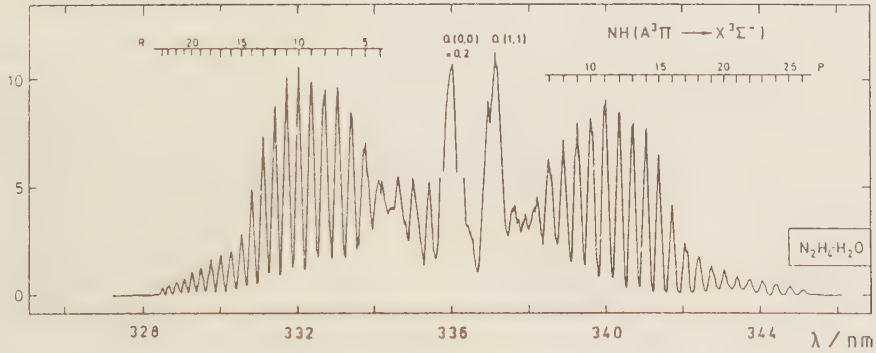


Abbildung III.18 : Spektrum von NH($A\,^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$), (0,0)-Bande, aus der Photolyse von $N_2H_4 \cdot H_2O$ mit dem ArF-Laser.

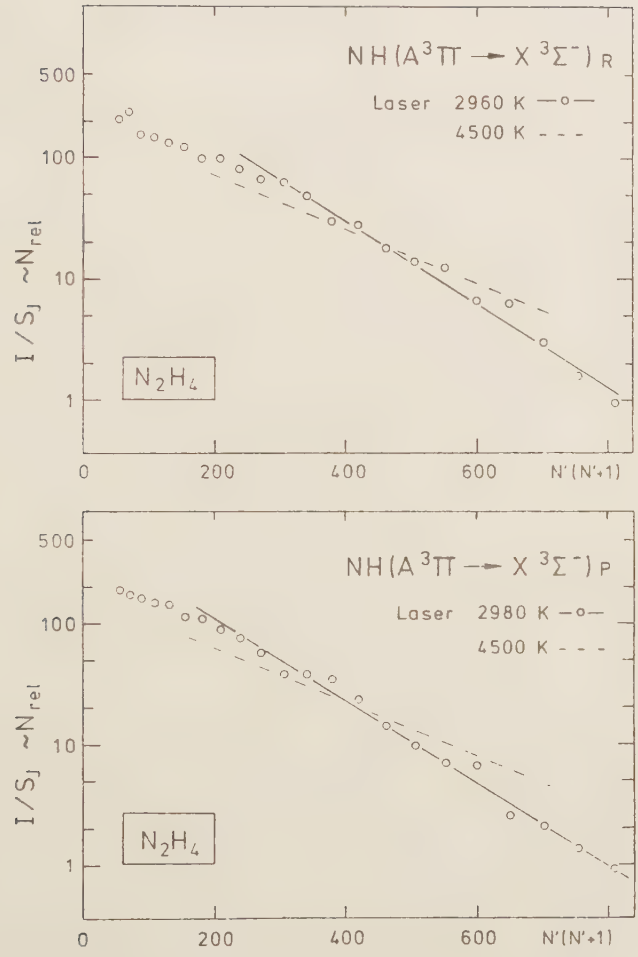


Abbildung III.19 : Relative Besetzung der Rotationsniveaus in P- und R-Zweig des NH(A → X)-Übergangs bei der Photolyse von N_2H_4 (--- Hawkins und Houston [65]).

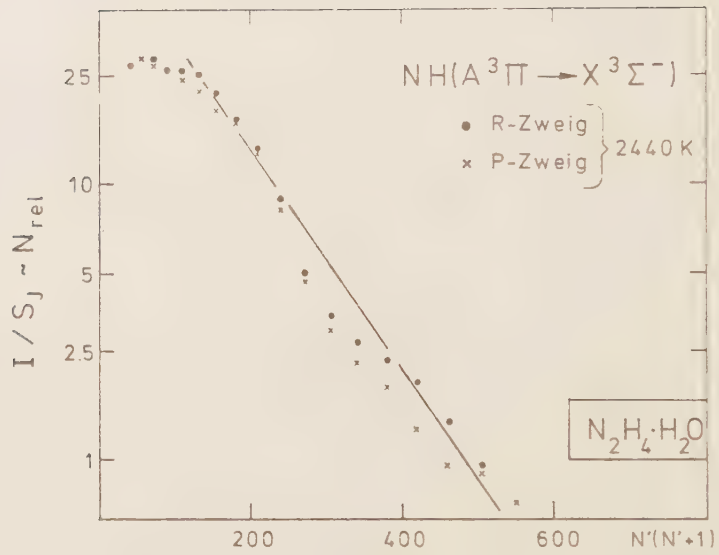


Abb. III.20 : Relative Besetzung der Rotationsniveaus von $NH(A^3\Pi, v'=0)$ bei der Photolyse von $N_2H_4 \cdot H_2O$ (● R-Zweig, × P-Zweig).

Für Hydrazin und Hydrazinhydrat sinkt die Besetzung der NH-Rotationsniveaus für niedrige Niveaus langsam ab, wie es für NH_3 und ND_3 schon beobachtet wurde. Die NH-Rotationstemperatur beträgt beim N_2H_4 etwa 4800 K für $N' \leq 16$. Für höhere Rotationsniveaus fällt die relative Besetzung stärker ab, entsprechend einer Temperatur von 3000 K im P- und R-Zweig. Beim $N_2H_4 \cdot H_2O$ liegen die Rotationstemperaturen für NH im P- und R-Zweig für Niveaus $N' \leq 11$ bei ca.9000 K; für Niveaus $N' > 11$ läßt sich eine Rotationstemperatur von 2400 K ermitteln. Die Genauigkeit der Bestimmung muß wegen der großen Streuung der Messpunkte mit 10% angesetzt werden.

Bei der Photolyse von N_2H_4 mit dem Licht des ArF-Lasers beobachten Hawkins und Houston [65] die Rotationsstruktur der (0,0)-Bande von NH(A → X) bis N'=26 in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Ihre Bestimmung der Rotationstemperatur ergab 4500 ± 500 K für P- und R-Zweig [65].
Die Diskrepanz zu den in dieser Arbeit für N_2H_4 ermittelten Werten (4800 bzw. 3000 K) läßt sich möglicherweise auf zwei Gründe zurückführen.
Erstens photolysieren Hawkins und Houston [65] Hydrazin mit einem ArF-Laser niedriger Leistung (maximal 25 mJ), während in der vorliegenden Arbeit Laserleistungen bis 100 mJ/cm^2 verwendet wurden. Die sehr viel größere Photonendichte könnte eine andere Rotationsstruktur im Spektrum bewirken. Dies ist jedoch aufgrund der vorliegenden Erfahrung weniger wahrscheinlich. Zweitens benutzen Hawkins und Houston [65] zur Ermittlung der Rotationstemperatur die relative Besetzung der Niveaus N'=13 bis N'=26. Sie beobachten in der entsprechenden Auftragung im Rahmen der Messgenauigkeit eine Gerade, die der Rotationstemperatur von 4500 ± 500 K entspricht.
In dieser Arbeit wurden Rotationsniveaus von N'=7 bis N'=28 zur Auswertung benutzt. Der erweiterte Bereich zeigt eine gekrümmte Kurve mit den Temperaturen 4800 K für niedrige Rotationsniveaus und 3000 K für hohe Rotationsniveaus. Die von Hawkins und Houston [65] gefundenen 4500 K liegen zwischen diesen Werten; die entsprechende Gerade ist in Abb. III.19 eingezeichnet. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit stimmen die Resultate überein.Im folgendem soll kurz auf die abweichenden Rotationstemperaturen bei der Photolyse von Hydrazinhydrat eingegangen werden. Die NH(A → X)-Emission wird im Vergleich zur N_2H_4-Photolyse a) nur bis N'=24 beobachtet und b) liegt die Rotationstemperatur für Niveaus mit N' > 11 um ca.500 K niedriger.
Diese Beobachtungen lassen darauf schliessen, daß für die Bildung und Anregung von NH($A^3\Pi$) beim Hydrazinhydrat weniger Energie zur Rotationsanregung zur Verfügung steht als bei wasserfreiem Hydrazin.

Welche Gründe für unterschiedliche Rotationsanregung bei Hydrazin- und Hydrazinhydrat-Photolyse sind denkbar?

Bei der Photolyse von N_2H_4 und $N_2H_4 \cdot H_2O$ könnte NH_3 entstehen, das dann weiter photolysiert wird. Dadurch könnte das NH-Spektrum verfälscht werden. Bei der N_2H_4-Photolyse mit dem ArF-Laser läuft sehr wahrscheinlich Rk III.33 ab [65].

$$N_2H_4 + h\nu_L\ (193{,}3\ nm) \rightarrow N_2H_3 + H \qquad (III.33).$$

Die Quantenausbeute dieser Reaktion liegt bei Ø=0,97 für 206 nm [63]. Die direkte Bildung von NH_3 nach

$$N_2H_4 \rightarrow NH + NH_3 \qquad (III.34)$$

ist spinverboten und wurde bisher nicht beobachtet. Eine NH_3-Bildung ist über Sekundärreaktionen denkbar, wie z.B.

$$H + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + NH_2(\tilde{X}\ ^2B_1) \qquad (III.35)$$

Wie man aus anderen Experimenten [65,68] weiß, läuft zu 95% die Reaktion

$$H + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H_2 \qquad (III.36)$$

ab, deren Geschwindigkeitskonstante mit $(2\text{-}3)\times10^{-13}$ cm^3/s angegeben wird [68]. Rk III.35 läuft zu etwa 5% ab und die Reaktion zu $NH_2^*(\tilde{A}\ ^2A_1)$

$$H + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + NH_2^*(\tilde{A}^2A_1) \qquad (III.37)$$

hat einen Anteil von $\leq 1{,}5\times10^{-2}$% [65].

Wenn NH_3 aus Reaktion III.35 entsteht, so müßte auch NH_2 ge-

Induktionsphase von einigen Mikrosekunden beobachtet wird. Eine Anregung von NH_3 im gleichen Laserpuls ist daher sehr unwahrscheinlich. Die Photolyse von NH_3 durch den nächsten Laserpuls ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da der Inhalt der Photolysezelle zwischen den Laserpulsen ein bis zweimal ausgetauscht wird.
Außerdem müßten sich NH_3-Einflüsse im NH-Spektrum bei der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität bemerkbar machen, da $NH(A^3\Pi)$ aus NH_3 im Zwei-Photonenprozeß entsteht und zur Bildung von NH_3 durch Rk III.33 und III.35 ein weiteres Photon benötigt wird. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Für Hydrazinhydrat sollten ähnliche Überlegungen gelten wie für wasserfreies Hydrazin, so daß ein Effekt von NH_3, falls vorhanden, die Photolyse von N_2H_4 und $N_2H_4 \cdot H_2O$ gleichermaßen beeinflussen sollte. Da die Rotationsstruktur in beiden Spektren unterschiedlich ist, kann ein Einfluß von NH_3 sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden.

Hydrazinhydrat liegt in der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht mit N_2H_4 und H_2O vor:

$$N_2H_4 \cdot H_2O \rightleftarrows N_2H_4 + H_2O \qquad \text{(III.38)}$$

Das Hydrat (Resonanzstruktur $N_2H_5^{\oplus}OH^{\ominus}$) verfügt über Wasserstoffbrücken zwischen dem freien Elektronenpaar an beiden N-Atomen und dem OH des Wassers. Die mittleren Bindungsenergien dieser N---H-O-Brücken werden in der Literatur mit 2-9 kcal/mol angegeben [69,70].
Die Gleichgewichtskonstante K_p läßt sich aus den tabellierten thermodynamischen Daten [71] berechnen.
Man erhält $K_p = 1{,}86 \times 10^{-2}$ atm. Bei Drücken unter 1 Torr sind demnach über 97% aller Hydrazinhydrat-Moleküle dissoziiert. Bei vollständiger Dissoziation sollten sich die NH-Spektren von Hydrazin und Hydrazinhydrat gleichen, da in beiden Fällen N_2H_4 photolysiert wird. Man kann vermuten, daß bei der Photolyse von $N_2H_4 \cdot H_2O$ entweder undissoziiertes Hydrat für die

Änderungen im Spektrum in Frage kommt, oder aber, daß die rotationsangeregten NH-Moleküle durch Stöße mit den Wassermolekülen relaxieren, so daß eine andere Rotationsverteilung resultiert.
Der Bildungsprozeß für angeregte Imino-Radikale im $A^3\Pi$-Zustand aus N_2H_4 soll abschließend diskutiert werden. Es sind mehrere Fragmentierungsreaktionen denkbar, die in Tabelle III.4 zusammengestellt sind.

Tabelle III.4 : Mögliche Fragmentierungsreaktionen von N_2H_4 (Thermodynamische Daten aus 1), 62) und 71)).

		thermodynam. Energie	thermodynam. Grenzwellenlänge	
		(eV)	λ/nm	
$N_2H_4 + h\nu \rightarrow$	$NH_2 + NH_2$	2,34	530	(III.32)
$\rightarrow$	$N_2H_3 + H$	3,27	379	(III.33)
$\rightarrow$	$NH + NH_3$	1,94	630 *	(III.34)
$\rightarrow$	$N_2H_2 + H_2$	0,43	2900	(III.39)
$\rightarrow$	$NH_2(\tilde{X}\,^2B_1) + NH(X\,^3\Sigma^-) + H$	6,44	192,4	(III.40)
$\rightarrow$	$NH_2(\tilde{A}\,^2A_1) + NH(X\,^3\Sigma^-) + H$	8,44	146,8	(III.41)
$\rightarrow$	$NH_2(\tilde{X}\,^2B_1) + NH(A\,^3\Pi) + H$	10,14	122,3	(III.42)
$\rightarrow$	$NH_2(\tilde{A}\,^2A_1) + NH(A\,^3\Pi) + H$	12,14	102,1	(III.43)
$\rightarrow$	$2\,NH\,(X\,^3\Sigma^-) + H_2$	6,03	205,6	(III.44)
$\rightarrow$	$2\,NH\,(X\,^3\Sigma^-) + H + H$	10,47	118,4	(III.45)
$\rightarrow$	$NH\,(A\,^3\Pi) + NH + H_2$	9,72	127,5	(III.46)
$\rightarrow$	$NH\,(A\,^3\Pi) + NH + H + H$	14,16	87,5	(III.47)

* spinverbotene Reaktion

Reaktion III.32 bildet NH_2 mit sehr geringer Quantenausbeute [63]. Eine Weiteranregung von NH_2 zum $NH(A^3\Pi)$ ist sehr unwahrscheinlich (s. Kap. III.2). Ferner müßte NH_2 mit einer Überschussenergie von ca.2,8 eV gebildet werden, um die Rotationsanregung von $NH(A^3\Pi)$ zu erklären.
Reaktion III.33 bildet primär das Hydrazyl-Radikal N_2H_3, welches durch Absorption eines zweiten Photons in $NH(A^3\Pi)$ und NH_2 übergehen könnte. Diese Möglichkeit wird von Hawkins und Houston [65] diskutiert. Auf mögliche Gegenargumente soll noch eingegangen werden.
Reaktion III.34 ist spinverboten und kann mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.
Die Reaktionen III. 40 - 43 können ebenfalls als sehr unwahrscheinlich angesehen werden, da primär NH_2 gebildet werden müßte. Nach den Messungen von Hawkins und Houston [65] entsteht primär kein NH_2, weder im Grundzustand, was durch laserinduzierte Fluoreszenz nachgewiesen wurde, noch im angeregten $^2A_1$-Zustand.
Die Reaktionen III.44 und III.45 führen nicht zum angeregten $NH(A^3\Pi)$, sie sind aber im Ein- bzw. Zwei-Photonenprozeß möglich.
Reaktion III.46 bietet die Möglichkeit, $NH(A^3\Pi)$ durch Zwei-Photonenabsorption aus N_2H_4 zu bilden, ohne daß NH_2 entsteht. Es ist auch genug Energie vorhanden, um die beobachtete Rotationsanregung (bis zum Niveau N'=28).
Reaktion III.47 ist nicht mit zwei ArF-Laserphotonen zu erklären, da 14,16 eV benötigt werden, also mehr Energie als der Zwei-Photonenprozeß zur Verfügung stellt.
Es geht also bei der Frage der Bildung von angeregtem $NH(A^3\Pi)$ aus N_2H_4 letztlich um die beiden Reaktionen III.33 bzw. III.46.
Mit Reaktion III.46 kann die Bildung von $NH(A^3\Pi)$ durch sequentielle Zweiphotonen-Absorption erklärt werden. Dabei wird mit dem ersten Photon vermutlich ein dissoziativer Zustand ($N_2H_4^*$) gebildet, der bei genügend hoher Photonendichte ein zweites Laserlichtquant absorbieren kann, um $NH(A^3\Pi)$ zu bilden.

Die Reaktionen III.42 und III.43 sind ebenfalls mit zwei Laserphotonen möglich. Sie laufen sehr wahrscheinlich nicht ab, da primär kein NH_2 beobachtet wurde [65], und bei der Bildung von NH_2^* ($\tilde{A}^2A_1$) außerdem die restliche Energie der beiden Laserphotonen nicht ausreicht, um die beobachtete Rotationsanregung von $NH(A^3\Pi)$ zu erklären.
Die Alternative zu dem Bildungsmechanismus für $NH(A^3\Pi)$ über sequentielle Zwei-Photonenabsorption ist die primäre Bildung von N_2H_3 nach Reaktion III.33 mit nachfolgender Anregung von N_2H_3 durch das zweite Laserphoton:

$$N_2H_4 + h\nu_L \rightarrow N_2H_3 + H \qquad \text{(III.33)}$$

$$N_2H_3 + h\nu_L \rightarrow NH(X\,^3\Sigma^-) + NH_2 \qquad \text{(III.48)}$$

$$\rightarrow NH(A\,^3\Pi,\ v'=0,\ N' \leq 28) + NH_2 \qquad \text{(III.49)}$$

Dieser Mechanismus wird in der Arbeit von Hawkins und Houston [65] vorgeschlagen, um die Bildung von $NH(A^3\Pi)$ zu erklären. Es spricht für diesen Mechanismus, daß $NH(A^3\Pi)$ auch bei sehr niedrigen Laserleistungen (<10 mJ) gebildet wird, wie sie in der zitierten Arbeit [65] verwendet wurden. Es gibt aber auch Argumente, die gegen die von Hawkins und Houston [65] vorgeschlagene Sekundärphotolyse von N_2H_3 sprechen.
So benötigt Reaktion III.49 zur Bildung von $NH(A^3\Pi,\ N' \leq 28)$ ca.8,3 eV, das sind rund 1,9 eV mehr als einem Laserphoton entspricht. Man muß daher fordern, daß das Hydrazylradikal in Rk III.33 angeregt gebildet wird und seine Überschußenergie nicht völlig verliert, denn die benötigten 3,3 eV werden vom ersten Laserphoton (6,4 eV) zur Verfügung gestellt, wobei noch etwa 3 eV für eine Anregung verbleiben. N_2H_3 müßte noch mindestens 1,9 eV Überschußenergie besitzen, wenn das zweite Laserphoton absorbiert wird, um die

Ein zweites Argument gegen die These von Hawkins und Houston [65] ist der Zeitraum in dem sich Reaktion III.33 und III.49 ereignen. Da die Autoren ausschließen, daß Photolyseprodukte vom vorherigen Laserblitz weiter photolysiert werden können, muß die Bildung und Anregung von N_2H_3 innerhalb von einem Laserblitz (15 ns) erfolgen. Das bedeutet zugleich, daß mit dem Laserschuß auch NH_2 aus Reaktion III.49 entsteht, das beim Nachweis mit laserinduzierter Fluoreszenz gleichsam als "Primärprodukt" identifiziert werden sollte [65]. Hawkins und Houston [65] finden NH_2 erst nach einer Induktionsphase von einigen Mikrosekunden nach dem Laserblitz. Dies deutet stark auf eine Sekundärreaktion hin, die NH_2 produziert. Als mögliche Reaktion geben Hawkins und Houston [65]

$$H + N_2H_3 \rightarrow 2\ NH_2 \qquad \text{(III.50)}$$

an.

Hawkins und Houston [65] diskutieren in ihrer Arbeit diesen Widerspruch zwischen Messung und Interpretation nicht. Die Photolyse von primär gebildeten N_2H_3-Radikalen nach Rk III.49 impliziert nämlich, daß gleiche Konzentrationen an NH_2 und $NH(A^3\Pi)$ vorliegen. Da die $NH(A \rightarrow X)$-Emission bei N_2H_4 etwa halb so intensiv ist wie bei der Photolyse von NH_3, kann man abschätzen, daß etwa $3x10^{11}$ Moleküle/cm^3 an $NH(A^3\Pi)$ und NH_2 vorhanden sein sollten. Setzt man die Konzentration bei den Experimenten von Hawkins und Houston [65] aufgrund der geringen Photonendichte um einen Faktor zehn niedriger an, so sollte man mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz in der Lage sein, diese Konzentration an NH_2 - Radikalen (ca.$3x10^{10}$ Moleküle/cm^3) nachzuweisen, da die Methode sehr empfindlich ist.
Es ist wahrscheinlich, daß die Photolyse von primär gebildetem N_2H_3 nicht zum $NH(A^3\Pi)$ führt, zumal unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit. Die sequentielle Zwei-Photonenanregung von N_2H_4 über einen

bilden kann,(Rk. III.46), ist hier sehr wahrscheinlich besser geeignet, die Ergebnisse zu erklären.
Die Strahlungslebensdauer von NH($A\,^3\Pi$) in Gegenwart von N_2H_4 wurde in der vorliegenden Arbeit nicht gemessen. Hawkins und Houston [65] finden 490 ± 50 ns für den Schwingungsgrundzustand und 390 ± 40 ns für v'=1.
Der Wert für v'=0 stimmt gut mit dem Wert für NH(480 ± 40 ns) aus der NH_3-Photolyse mit dem ArF-Laser in der vorliegenden Arbeit überein (Kap. III.2).
Die in der vorliegenden Arbeit nicht gemessenen Löschgeschwindigkeitskonstanten für NH($A\,^3\Pi$) durch N_2H_4 und $N_2H_4 \cdot H_2O$ dürften aufgrund der Erfahrungen etwa in der Größenordnung $2\text{-}5 \times 10^{-10}$ cm^3/s liegen.

III.5. CH_3NH_2

Methylamin als einfaches, substituiertes Ammoniakderivat sollte ähnlich dem Hydrazin einen Einblick geben, wie ein ArF-Laser zu Fragmentierungsprozessen eingesetzt werden kann. Es war zu erwarten, daß auch hier die NH(A → X)-Emission entstehen würde; daneben war aber von Interesse, ob andere Fragmente angeregt gebildet werden können. Photolytische Untersuchungen an Methylamin mit Lichtquellen im UV- und Vakuum-UV-Bereich wurden mehrfach durchgeführt [72-76].

Michael und Noyes [72] verwendeten eine Lichtquelle im Bereich von 194 bis 224 nm und bestimmten die Photolyseprodukte; sie fanden H_2, CH_4, N_2, C_2H_6 und NH_3. Als Primärprozeß der Photolyse wurde die H-Atom-Abstraktion vom C- oder N-Atom identifiziert. Die beobachteten Produkte ergeben sich aus einer Reihe von Sekundärreaktionen. Magenheimer et al. [73] photolysierten Methylamin mit einer Xe-Resonanzlampe (147 nm). Auch sie finden primär H-Abspaltung; dabei werden mehr H-Atome vom Kohlenstoff abstrahiert als vom Stickstoffatom, wie Isotopenmarkierung zeigte. Als Produkte wurden wenig H_2 und kaum CH_3 beobachtet. Dies läßt darauf schließen, daß die C-N-Bindung nicht angegriffen wird. In neuerer Zeit wurden Kr-Resonanzlampen (123,6 nm) zur Photolyse benutzt. Kawasaki und Tanaka [74] fanden CH_4 und Imino-Radikale als Produkt. Sie beobachteten die Emission von NH($c\ ^1\Pi \rightarrow a\ ^1\Delta$); dabei ist NH($c\ ^1\Pi$) rotationsangeregt ($T_{rot}$ = 1850 ± 80 K). NH($A\ ^3\Pi$) wurde nicht beobachtet, ebenso kein ND($c\ ^1\Pi$) wenn CD_3NH_2 verwendet wurde [74].

Gardner und McNesby [75] photolysierten CH_4/NH_3-Gemische und fanden Methylamin als Primärprodukt, das dann selber wieder photolysiert wird; dabei identifizierten sie H_2 und HCN als wahrscheinliche Produkte. Methylamin wurde auch schon mit einem ArF-Laser photolysiert [76]; auf diesen direkten Vergleich wird noch ausführlich eingegangen. Ferner gibt es einige Untersuchungen, bei denen CH_3NH_2 mit starken Infrarot-Lasern in Mehrphotonenprozessen dissoziiert [77-79]

C-N-Bindung. NH_2 konnte mit laserinduzierter Fluorezenz nachgewiesen werden [77-79].

In dieser Arbeit wurde die Photolyse von Methylamin (Fa. Messer-Griesheim, Reinheit >97%, Hauptverunreinigungen <3% $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$) mit dem unfokussierten Licht eines ArF-Lasers untersucht. CH_3NH_2 absorbiert bei 193,3 nm mit einem Absorptionskoeffizienten $\sigma = 1{,}75 \times 10^{-18}$ cm^2 ($47\ cm^{-1}atm^{-1}$) [24].
Im Spektralbereich von 200 bis 500 nm konnten mehrere Fluoreszenzemissionen beobachtet werden. Eine Zusammenstellung gibt Tabelle III.5.

Tabelle III.5 : Fluoreszenzemissionen bei der ArF-Laser-Photolyse von CH_3NH_2.

Wellenlänge λ/nm	Zuordnung	
304,8	$NH(A\ ^3\Pi \rightarrow X\ ^3\Sigma^-)$	(1,0)
335,8		(0,0)
336,8		(1,1)
375,2		(0,1)
314,7	$CH(C\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi)$	(0,0)
390,0	$CH(B\ ^2\Sigma^- \rightarrow X\ ^2\Pi)$	(0,0)
431,4	$CH(A\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi)$	(0,0)
358,2	$CN(B\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Sigma^+)$	(1,0)
384,6		(4,4)
385,0		(3,3)
385,7		(2,2)
386,8		(1,1)
388,0		(0,0)

Neben der Emission des ersten angeregten Triplettzustands von NH konnten Emissionen von angeregten CH- und CN-Molekülen beobachtet werden.Die stärkste Emission stammt vom CH($A\,^2\Delta \rightarrow X\,^2\Pi$)-Übergang (Abb. III.21); etwa halb so stark kommt die NH($A\,^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$)-Emission (Abb. III.22). Etwa 10 mal schwächer als CH wird auch CN($B\,^2\Sigma^+ \rightarrow X\,^2\Sigma^+$) beobachtet (Abb. III.23).

Die CN-Emission ist stark vibrationsangeregt wie die Beobachtung der (4,4)-Bande zeigt. Ferner wurden sehr schwach weitere Emissionen von CH($B\,^2\Sigma^- \rightarrow X\,^2\Pi$ und $C\,^2\Sigma^+ \rightarrow X\,^2\Pi$) gefunden. Alle Emissionen entstehen spontan mit dem Laserblitz. Nishi et al. [76] berichten ebenfalls die stärksten Emissionen von NH, CH und CN, sowie die schwache CH-Emission ($B\,^2\Sigma^- \rightarrow X\,^2\Pi$). Da ein rotempfindlicher Photomultiplier zum Fluoreszenznachweis verwendet wurde, konnten die kurzwelligen Banden von NH($A \rightarrow X$)(1,0) und CH($C\,^2\Sigma^+ \rightarrow X\,^2\Pi$) sehr wahrscheinlich nicht beobachtet werden [76].

Die relativen Intensitäten der verschiedenen Emissionen bei Nishi et al. [76] stimmen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein, nur die CH($A \rightarrow X$)-Bande wird von Nishi et al. [76] schwächer beobachtet. Ferner konnten Nishi et al. [76] im Bereich oberhalb von 600 nm die NH_2^*-Emission nachweisen, die von Donnelly et al. [51] bei der ArF-Laser-Photolyse von NH_3 beobachtet wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde der Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm nicht untersucht. Der Vergleich zu den Resultaten von Nishi et al. [76] beschränkt sich auf die Emissionen im UV: NH($A \rightarrow X$), CH($A \rightarrow X$) und CN($B \rightarrow X$).

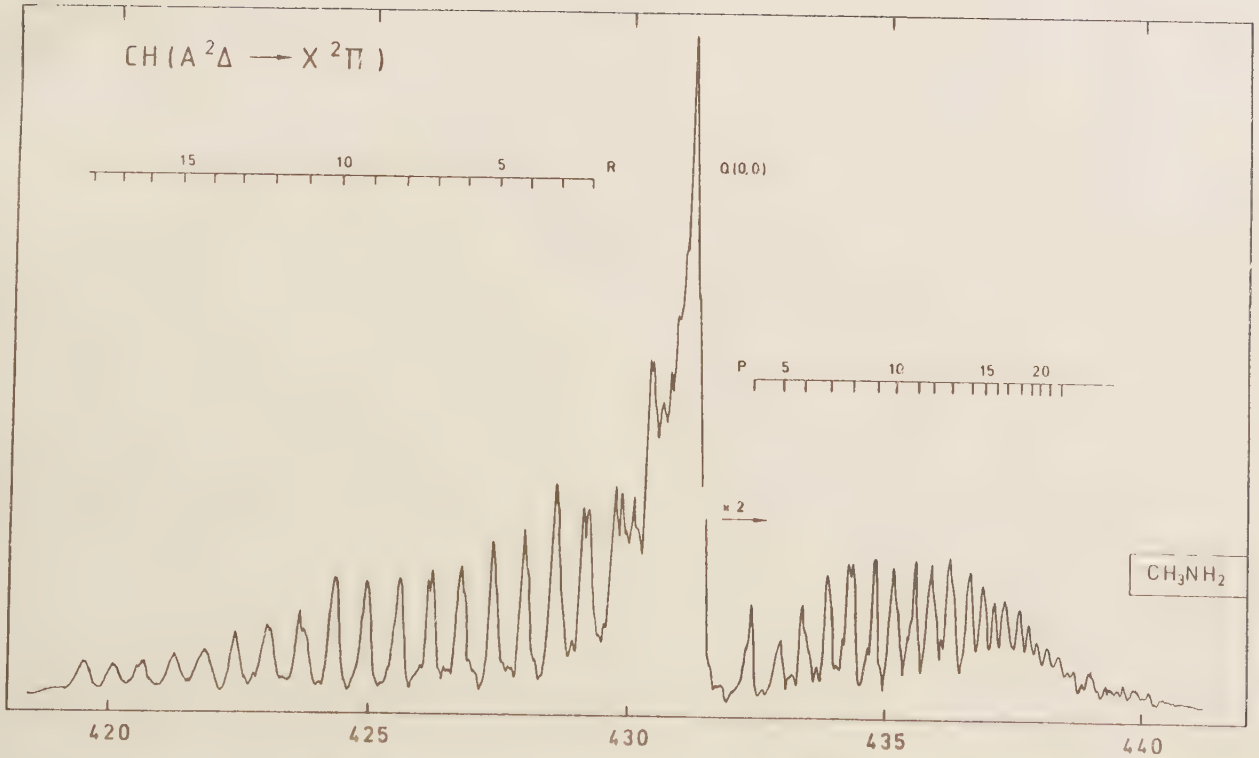


Abbildung III.21: Spektrum von CH(A ²Δ → X ²Π), (0,0)-Bande, aus der Photolyse von CH_3NH_2 mit dem ArF-Laser

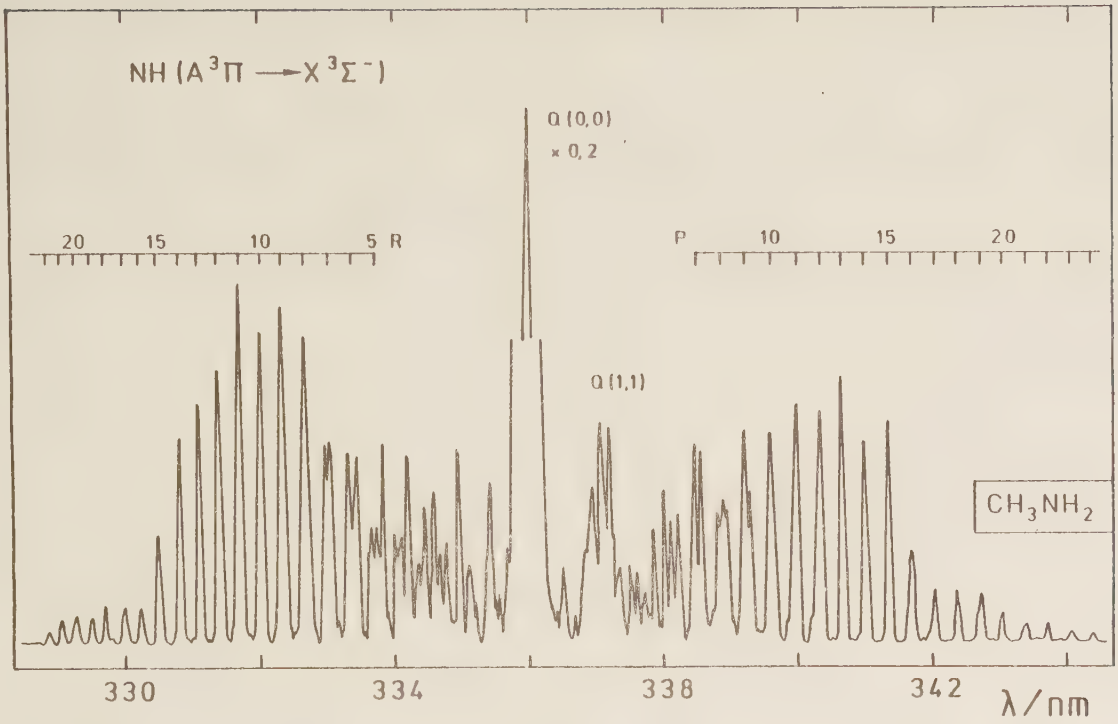


Abbildung III.22: Spektrum von NH(A $^3\Pi$ → X $^3\Sigma^-$), (0,0)-Bande, aus der Photolyse von CH_3NH_2 mit dem ArF-Laser.

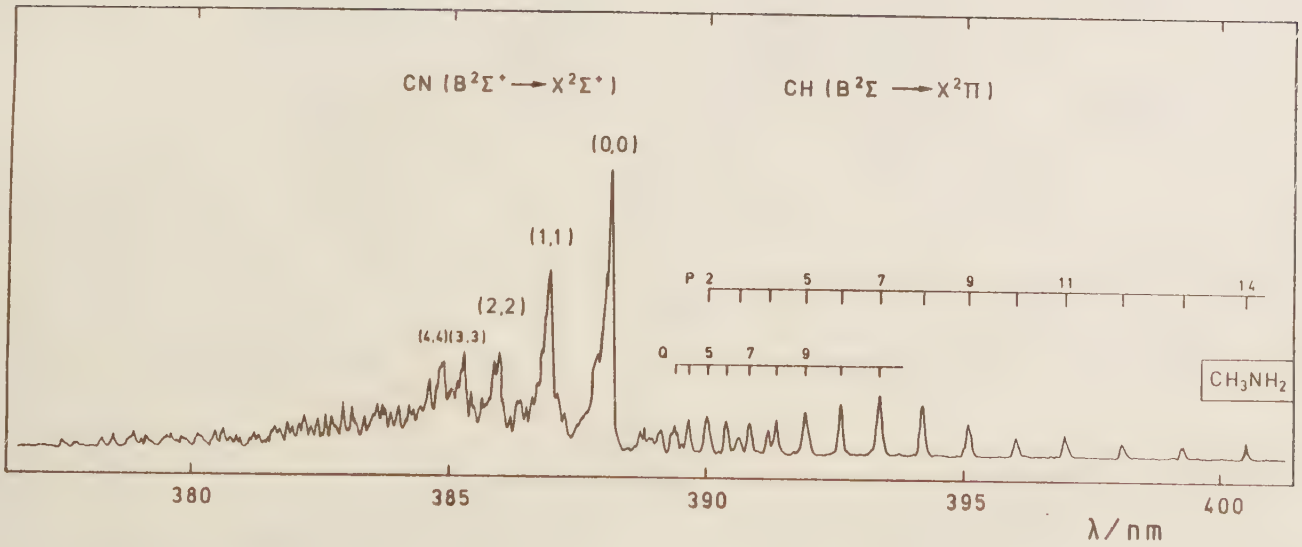


Abbildung III.23 : Spektrum von CN($B\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Sigma$) und CH($B\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$) aus der Photolyse von CH_3NH_2 mit dem ArF-Laser.

Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen wird die NH-Emission aus CH_3NH_2 etwa 10 mal schwächer beobachtet als die NH-Emission aus der NH_3-Photolyse (Kap. III.2).
Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserleistung wurde ebenfalls für die drei Emissionen gemessen (Abb. III.24). Für NH beobachtet man im Rahmen der Meßgenauigkeit die quadratische Abhängigkeit, ebenso für CH. Bei der CN-Emission dagegen beträgt die Steigung der Geraden n = 2,4,wie man aus der zweifach logarithmischen Auftragung (Abb. III.24) erkennen kann. Dieser Wert ist für einen Zwei-Photonenprozeß zu groß. Vermutlich werden mehr als zwei Photonen zur Bildung von CN($B\ ^2\Sigma^+$) benötigt. Es handelt sich wahrscheinlich um einen Drei-Photonenprozeß, bei dem sich ein Absorptionsschritt zum Teil in der Sättigung befindet. Es ist auszuschließen, daß die Nachweisanordnung (Photomultiplier bzw. Elektronik) überlastet war, da das Ergebnis unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (Druck, Spaltbreite) reproduziert werden konnte. Die Sättigung des ersten Absorptionsschritts ist nicht wahrscheinlich, da bei einem Absorptionskoeffizienten von 47 $cm^{-1}\ atm^{-1}$ und einem Gasdruck von ca.0,1 Torr bei einer Laserleistung von 50 mJ/cm^2 nur ca.0,6% der Laserphotonen pro Zentimeter absorbiert werden. Dabei können im Strahlengang des Lasers etwa $3x10^{14}$ angeregte Methylaminmoleküle pro cm^3 entstehen.
Auch Nishi et al. [76] finden, daß zur Produktion von angeregtem NH bzw. CH mehr als ein Photon benötigt wird (n = 1,5 bzw. n = 1,6 in der entsprechenden Auftragung [76]). Für die CN-Emission wurde n = 2 gemessen [76]. Die Werte von Nishi et al. [76] liegen durchweg niedriger als in der vorliegenden Arbeit, bestätigen jedoch qualitativ die Beobachtungen. Ein möglicher Grund für die niedrigeren Werte bei Nishi et al. [76] könnte die Verwendung eines leicht fokussierten Laserstrahls sein. Dadurch könnten Sättigungseffekte auftreten, so daß zu kleine Werte für n gemessen werden. Auf die thermodynamische Betrachtung der Fragmentierungsprozesse wird noch eingegangen.

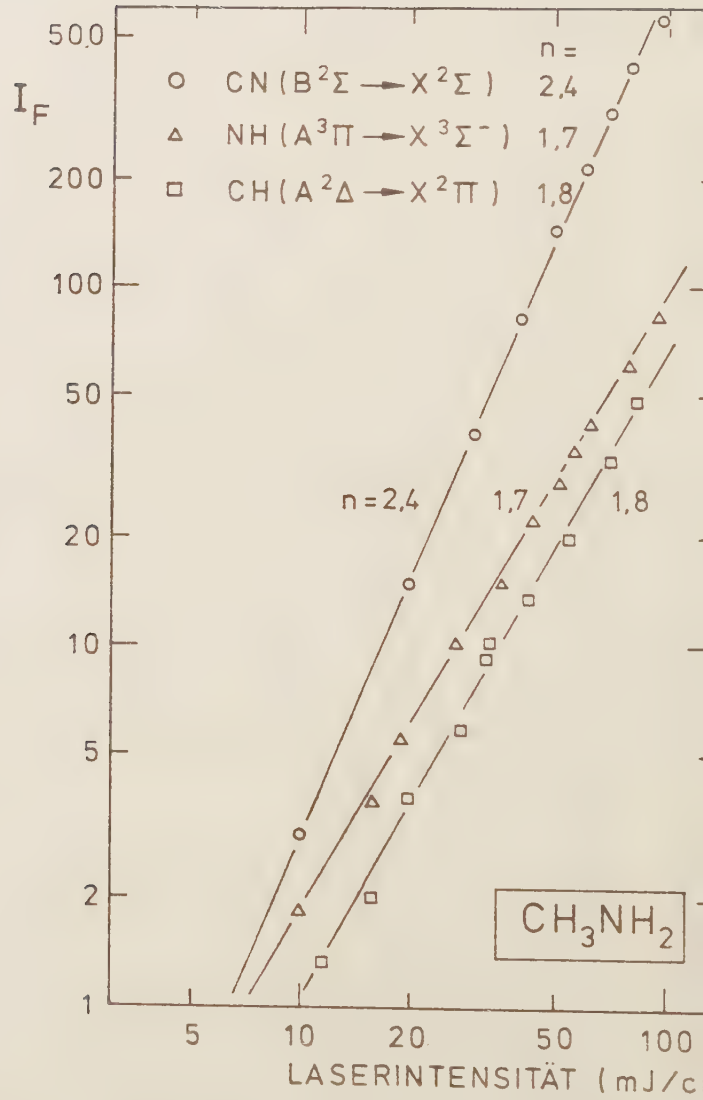


Abbildung III.24: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensi
der CN-,CH- und NH-Emission von de
Laserintensität .

Analog zu den Untersuchungen an Ammoniak und Hydrazin wurde bei der Photolyse von CH_3NH_2 die Rotationsstruktur der NH-Emission in P- und R-Zweig analysiert. Die letzte beobachtete Rotationslinie in P- und R-Zweig stammt von N'=23, die Rotationstemperatur beträgt in beiden Zweigen übereinstimmend 2000 ± 200 K (Abb. III.25).

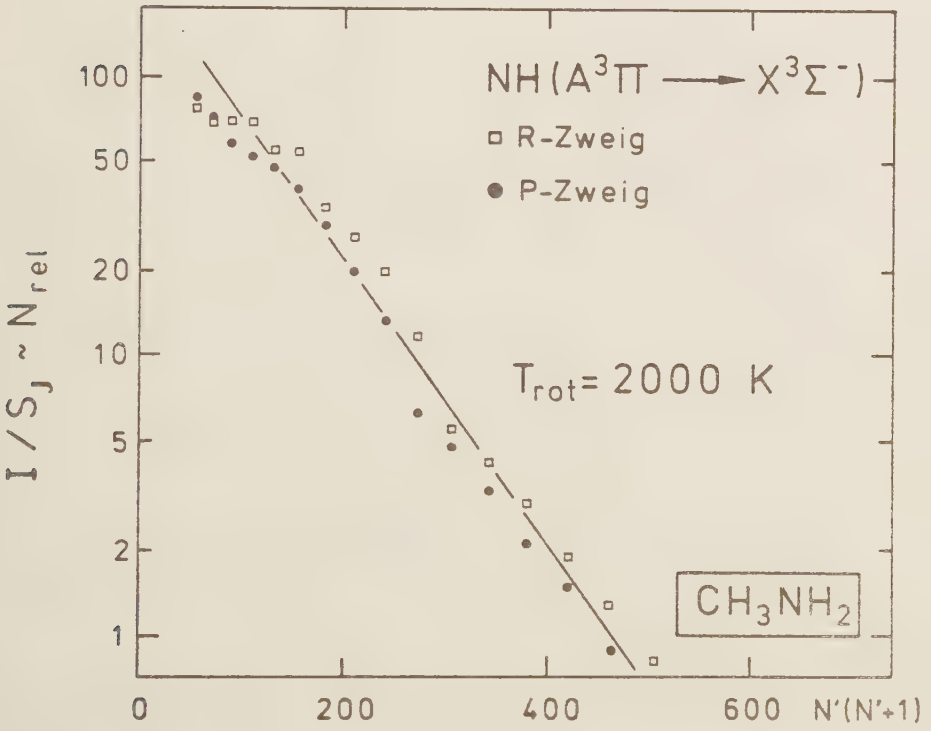


Abbildung III.25 : Relative Besetzung der Rotationsniveaus in P- und R-Zweig der NH-Emission bei der ArF-Laserphotolyse von CH_3NH_2.

Im Vergleich zu den Resultaten der NH_3- und N_2H_4-Photolyse läßt sich sagen: a) es werden weniger Rotationsniveaus bevölkert als beim NH aus N_2H_4, aber mehr als bei der NH_3-Photolyse,und b) die Rotationstemperatur für hohe Rotationsniveaus liegt zwischen den Werten für N_2H_4 (ca.3000 K) und NH_3 (ca.750 K). Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß der Bildungsprozeß für NH(A $^3\Pi$) eine Überschußenergie besitzt, die zwischen 4500 cm^{-1} (bei NH aus NH_3) und 25.000 cm^{-1} (bei NH aus N_2H_4) liegt. Eine ausführliche Diskussion folgt am Ende des Kapitels.

Die Lebensdauer des NH(A $^3\Pi$) Zustands in Abhängigkeit vom Methylamindruck wurde gemessen, die entsprechende Auftragung von τ^{-1} gegen $p(CH_3NH_2)$ zeigt Abb. III.26.
Die Resultate stimmen gut mit den Werten der NH_3-Photolyse überein. Die Strahlungslebensdauer beträgt τ_o = 470 ± 30 ns, die Geschwindigkeitskonstante für Löschung durch CH_3NH_2 wurde zu $k_q=(3,4 \pm 0,2)\times10^{-10}$ cm^3/s^1 bestimmt (Fehlergrenzen ± 3σ).

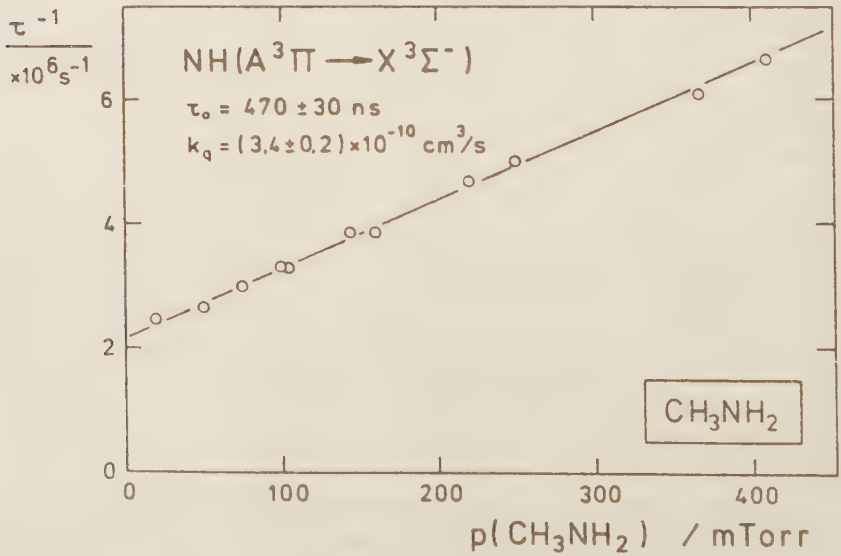


Abbildung III.26 : Reziproke Lebensdauer von NH(A $^3\Pi$) in Abhängigkeit vom CH_3NH_2-Druck.

Auf die Spektroskopie der CH- bzw. CN-Emissionen soll im Rahmen dieses Abschnitts nicht näher eingegangen werden; alle beobachteten Emissionen sind in der Literatur bekannt und ausführlich beschrieben. Es bietet sich an, die Strahlungslebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten für die CN- und die drei CH-Emissionen zu bestimmen.
Ein Vorexperiment für den CH($A\ ^2\Delta$)-Zustand erbrachte für den Schwingungsgrundzustand τ_o = 520 ± 50 ns und $k_q(CH_3NH_2)$ = $(6 \pm 1)\times10^{-10}$ cm^3/s (Fehler ± 3σ). Die Lebensdauer von CH($A\ ^2\Delta$) wird in der Literatur mit τ_o = 500 ± 50 ns [1] angegeben. Brenig [80] findet τ_o = 537,5 ± 5 ns. Der gleiche Wert wird auch von Becker et al. [81] zitiert. Carozza und Anderson [82] finden τ_o=508 ± 25 ns (v'=0) und τ_o=514 ± 33 ns (v'=1), unabhängig vom Rotationsniveau. Die Löschgeschwindigkeitskonstante ist bisher noch nicht gemessen worden.
Auch für CH($B\ ^2\Sigma^-$) sollten die entsprechenden Messungen leicht möglich sein, da die Lebensdauer mit τ_o = 400 ± 60 ns angegeben wird [1].
Problematisch wird es wohl für die restlichen angeregten Zustände,da für Lebensdauern unter 100 ns die Grenzen der apparativen Anordnung erreicht sind. CH($C\ ^2\Sigma^+$) hat eine sehr kurze Lebensdauer (unter 25 ns), und für CN($B\ ^2\Sigma^+$) werden 39 ns bzw. 63 ± 3 ns angegeben [1, 39].

Mögliche Dissoziationsprozesse für Methylamin sind zusammen mit den thermodynamischen Schwellenergien in Tabelle III.6 aufgeführt.

Tabelle III.6 : Mögliche Photolyseprozesse bzw. Fragmentierungsreaktionen bei der Photolyse von CH_3NH_2 (thermodynamische Daten aus [1], [62], [71] und [83]).

Reaktion	Energie eV	Grenzw. λ/nm	
$CH_3NH_2 \rightarrow CH_3 + NH_2(\tilde{X}^2B_1)$	3,52	352	(III.51)
$\rightarrow CH_2NH_2 + H$	4,10	302	(III.52)
$\rightarrow CH_3 + NH_2(\tilde{A}^2A_1)$	5,55	223	(III.53)
$\rightarrow CH_4 + NH(A^3\Pi)$	6,76	183	(III.54)
$\rightarrow CH_3 + NH + H$	7,63	162	(III.55)
$\rightarrow CH_3 + NH(A\ ^3\Pi) + H$	11,32	110	(III.56)
$\rightarrow NH_2 + CH + H_2$	8,11	153	(III.57)
$\rightarrow NH_2 + CH_2 + H$	8,40	148	(III.58)
$\rightarrow NH_2 + CH + 2\ H$	12,62	98	(III.59)
$\rightarrow NH_2 + CH(A^2\Delta) + H_2$	10,97	113	(III.60)
$\rightarrow NH_2 + CH(B^2\Sigma^-) + H_2$	11,27	110	(III.61)
$\rightarrow NH_2 + CH(C^2\Sigma^+) + H_2$	12,14	102	(III.62)
$\rightarrow CN(X^2\Sigma^+) + 2\ H_2 + H$	6,90	180	(III.63)
$\rightarrow CN(B^2\Sigma^+) + 2\ H_2 + H$	10,06	123	(III.64)
$\rightarrow CN(X^2\Sigma^+) + H_2 + 3\ H$	11,40	109	(III.65)
$\rightarrow CN(B^2\Sigma^+) + H_2 + 3\ H$	14,57	85	(III.66)
$\rightarrow CN(B^2\Sigma^+) + 5\ H$	19,08	65	(III.67)
$\rightarrow NH(A^3\Pi) + CH(A^2\Delta) + H + H_2$	18,78	66	(III.68)

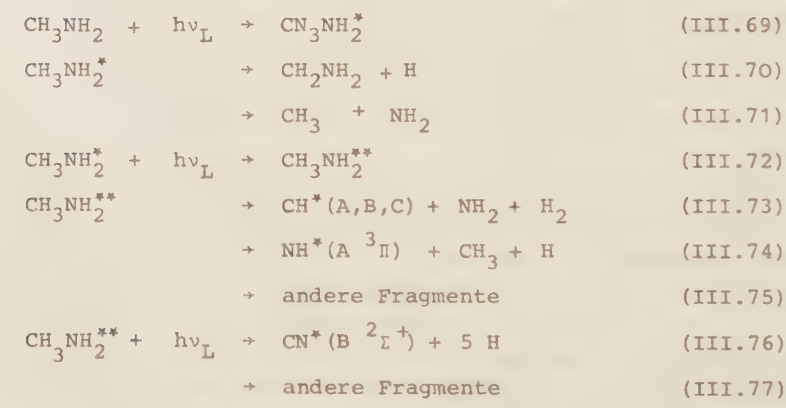
Die von Nishi et al. [76] beobachtete NH_2^*-Fluoreszenz kann durch Absorption eines Laserphotons erzeugt werden (Reaktion III.53). Leider gibt es in der Arbeit von Nishi et al. [76] keinen Hinweis auf die Abhängigkeit von der Photonenzahl. Donnelly et al. [51] finden bei der ArF-Laser-Photolyse von NH_3, daß angeregtes NH_2^* durch einen Ein-Photonenprozeß entsteht.

Reaktion III.54 und III.56 zeigen, daß angeregte Imino-Radikale im A $^3\Pi$-Zustand nur durch Zwei-Photonen-Absorption erklärbar sind. Die Überschußenergien von Reaktion III.54 und III.56 betragen 6,05 eV bzw. 1,5 eV. Für die Rotationsanregung des A $^3\Pi$-Zustands stehen nach Reaktion III.56 also rund 12.000 cm^{-1} zur Verfügung. Die letzte beobachtete Linie im P- und R-Zweig stammt von N'=23, was einer Rotationsanregung von 8500 cm^{-1} entspricht. Man kann annehmen, daß die Überschußenergie bei der Methylamin-Photolyse mit dem ArF-Laser bevorzugt im NH-Fragment verbleibt und dort zur Rotationsanregung führt. Die Rotationstemperatur und das letzte beobachtete Niveau liegen wie die Überschußenergie zwischen den Werten, die für NH_3 bzw. N_2H_4 erhalten werden, so daß vermutlich Rk III.56 die Bildung von NH(A $^3\Pi$) aus Methylamin beschreibt.

Nach Reaktion III.57 bzw. III.59 können CH-Radikale im Grundzustand durch mehr als ein Laserphoton entstehen. Zur Bildung angeregter CH-Zustände sind ebenfalls zwei Laserphotonen nötig (Reaktion III.60-62). Für CH(A $^2\Delta$) wird diese Forderung durch das entsprechende Experiment bestätigt. Zur Bildung von CN-Radikalen im angeregten B $^2\Sigma$ -Zustand werden mindestens zwei ArF-Laser-Photonen benötigt (Reaktion III.64). Die Messung erbrachte n=2,4 (Abb. III.24). Es handelt sich vermutlich um einen Drei-Photonenprozeß. Die Bildung von CN(B $^2\Sigma^+$) verläuft sehr wahrscheinlich nicht über Reaktion III.64, sondern über Reaktion III.66 bzw. III.67. Nach Reaktion III.67 vermag der ArF-Laser alle fünf H-Atome in einem Drei-Photonenprozeß abzudissoziieren und angeregtes CN(B $^2\Sigma^+$) zu bilden.

Reaktion III.68 soll verdeutlichen, daß es energetisch nicht möglich ist, in einem Zwei-Photonenprozeß zwei verschiedene angeregte Moleküle zu bilden.

Es muß daher vermutet werden, daß bei der ArF-Laser-Photolyse von Methylamin jedes angeregte Bruchstück in einer spezifischen Reaktion unter Beteiligung einer bestimmten Anzahl Photonen gebildet wird.
Wie schon bei der Photolyse von NH_3, ND_3 und N_2H_4 wird auch für CH_3NH_2 eine sequentielle Mehrphotonen-Absorption vorgeschlagen; der Prozeß der Photodissoziation verläuft vermutlich über hochangeregte Molekül-Zustände, die dann fragmentieren. Photolyse von primär gebildeten Radikalen wie z.B. NH_2, CH_3 oder CH_2NH_2 kann mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, wie die bisherigen Erfahrungen zeigen.
Die sequentielle Mehrphotonenabsorption konkurriert mit der direkten Dissoziation des angeregten Zustands, der durch das erste Laserphoton gebildet wird. Man könnte deshalb folgenden Mechanismus vorschlagen:



CH_3NH_2	+ $h\nu_L$	→	$CN_3NH_2^*$	(III.69)
$CH_3NH_2^*$		→	CH_2NH_2 + H	(III.70)
		→	CH_3 + NH_2	(III.71)
$CH_3NH_2^*$	+ $h\nu_L$	→	$CH_3NH_2^{**}$	(III.72)
$CH_3NH_2^{**}$		→	$CH^*(A,B,C)$ + NH_2 + H_2	(III.73)
		→	$NH^*(A\ ^3\Pi)$ + CH_3 + H	(III.74)
		→	andere Fragmente	(III.75)
$CH_3NH_2^{**}$ +	$h\nu_L$	→	$CN^*(B\ ^2\Sigma^+)$ + 5 H	(III.76)
		→	andere Fragmente	(III.77)

Der Hauptprozeß wird sehr wahrscheinlich durch Reaktion III.70 und III.71 beschrieben, nur ein Bruchteil der in Reaktion III.69 gebildeten $CH_3NH_2^*$-Moleküle wird weiter angeregt. Der Zerfall von $CH_3NH_2^{**}$ zu den beobachteten, angeregten Fragmenten erfolgt wahrscheinlich statistisch, denn es handelt sich bereits um ein relativ großes Molekül, in

dem sich die Überschußenergie rasch auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilen kann.
Nishi et al. [76] bevorzugen ebenfalls den Mechanismus der sequentiellen Mehrphotonenabsorption, ohne jedoch die Photodissoziation von intermediären Fragmenten ganz auszuschließen. Wie ihre Experimente in einer statisch mit Methylamin gefüllten Zelle zeigen, wird CH_3NH_2 nach 3600 Laserblitzen zu 70% in HCN und 6% CH_3CN umgewandelt. Nishi et al. [76] postulieren, daß der hochangeregte CH_3NH_2-Zustand energetisch über dem Ionisationspotential von Methylamin (8,97 eV) liegen muß, und möglicherweise über eine Zwei-Elektronenanregung gebildet wird; d.h. zwei verschiedene Elektronen im Molekül werden von den beiden Laserphotonen angeregt.

Wie man sieht, werden die Mehrphotoneneffekte noch nicht klar verstanden, und es bedarf weiterer Untersuchungen, um den Mechanismus der Photodissoziation aus hochangeregten Molekülzuständen zu erforschen.

III.6. HN_3

Die Untersuchungen mit HN_3 sollten zeigen, ob die selektive Bildung von Imino-Radikalen im Triplett-System auch bei der Photolyse von Stickstoffwasserstoffsäure beobachtet wird. Es ist aus der Literatur bekannt, daß der Primärprozeß bei der HN_3-Photolyse mit UV- und Vakuum-Lichtquellen die Bildung von $NH(a\,^1\Delta)$ ist [84-88].
Die Quantenausbeute beträgt über 99,8% bei 266 nm [85].
Es sollte untersucht werden, ob und wie stark andere angeregte NH-Zustände entstehen, und welche Prozesse bei der Photodissoziation eine Rolle spielen.
Bevor auf die Ergebnisse der Messungen eingegangen wird, soll zunächst ein kurzer Überblick der HN_3-Photolyseexperimente in den letzten Jahren gegeben werden. Okabe [88] bestimmte zunächst das Absorptionsspektrum von 110-210 nm mit einer Wasserstoff-Entladungslampe und beobachtete die Fluoreszenzemissionen im Bereich von 170-600 nm. Zur Anregung benutzte er Kr- und Xe-Resonanzlampen (116,5 bzw. 123,6 nm und 147 nm) sowie eine Quecksilberlampe (184,9 nm).
Mit Kr- und Xe-Lampen fand er die NH-Emissionen ($c\,^1\Pi \rightarrow a\,^1\Delta$) und ($A\,^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$).
Die Quantenausbeute für $NH(c\,^1\Pi)$ wird von Okabe [88] mit $\leq$ 2% angegeben, die direkte Bildung von $NH(A\,^3\Pi)$ ist spinverboten. Sie wird jedoch bei 147 nm mit einer Quantenausbeute $\Phi \leq 2\times10^{-4}$ gefunden [88]. Die beobachtete (A - X)-Emission wird auf Sekundärreaktion zurückgeführt, die $NH(A\,^3\Pi)$ bilden. Vermutlich werden auch angeregte N_2^*-Moleküle im $B\,^3\Pi_g$-Zustand gebildet [88].
Mit der Hg-Lampe konnte nur eine sehr schwache (c - a)-Emission beobachtet werden [88].
Die von Okabe [88] vorgeschlagenen Primärprozesse bei der Vakuum-UV-Photolyse von HN_3 sind:

Reaktion		Energie eV	λ/nm	
$HN_3(\,^1A')$	→ $NH(X\,^3\Sigma^-) + N_2$	0,48	2600 *	(III.78)
	→ $NH(a\,^1\Delta) + N_2$	2,04	608	(III.79)
	→ $N_3 + H$	4,16	298	(III.80)
	→ $NH(A\,^3\Pi) + N_2$	4,21	295 *	(III.81)
	→ $NH(c\,^1\Pi) + N_2$	5,84	212	(III.82)

(* spinverbotene Reaktion)

Paur und Bair [84] untersuchten die Quantenausbeuten der primären Photodissoziationsprozesse mit Hilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie. Für Wellenlängen $\lambda \geq 200$ nm finden sie, daß Reaktion III.79 der dominierende Prozeß ist ($\Phi \approx 1$), daneben sind die Reaktionen III.82 ($\Phi \leq 0{,}01$) und III.78/81 (zusammen < 0,01) nur von geringer Bedeutung.
Als wichtigste Sekundär-Reaktion wird von Paur und Bair [84] die Reaktion zwischen $NH(a\,^1\Delta)$ und HN_3 angegeben.

$$NH(a\,^1\Delta) + HN_3 \rightarrow NH_2 + N_3 \qquad \text{(III.83)}$$

Baronavski et al. [85] photolysieren HN_3 bei 266 nm und weisen die Produkte durch laserinduzierte Fluoreszenz bzw. durch Fluoreszenzemission nach. Danach wird $NH(a\,^1\Delta, v'=0)$ zu mehr als 99,8% aus HN_3 gebildet. Emission von $NH(A\,^3\Pi)$ wurde nicht beobachtet ($\Phi \leq 5\times10^{-5}$), ebenso kann kein $NH(X\,^3\Sigma^-)$ und $(b\,^1\Sigma^+)$ nachgewiesen werden. Baronavski et al. [85] fordern, daß bei einem so kleinen Molekül wie HN_3 die Spinerhaltungsregel streng gültig ist. Eine Anregung des $^1A'$ - Grundzustands sollte zu Singulett-Zuständen führen. Die Dissoziation aus den Singulett-Zuständen kann nicht NH im Triplett-System bilden, wenn nicht auch das N_2-Fragment in angeregten Triplett-Zuständen ($A\,^3\Sigma_u$, $B\,^3\Pi_g$) entsteht.

Bei der Photolyse von HN_3 mit einem KrF-Laser (248 nm) [87] wird ebenfalls nur $NH(a\,^1\Delta)$ gefunden. Die Autoren postulieren, daß die direkte Photodissoziation bei Wellenlängen um 250 nm über eine sehr steile, abstoßende Potentialhyperfläche verläuft. Die Zeitdauer für die Dissoziation beträgt etwa eine Vibrationsperiode (0,1 ps) [87].
Bei der Photolyse mit IR-Lasern (10,6 µ - CO_2-Laser) wird eine Mehrphotonendissoziation beobachtet, die zu $NH(a\,^1\Delta)$ führt [89].
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß $NH(a\,^1\Delta)$ bei der HN_3-Photolyse als Hauptprodukt entsteht. Je kürzer die Wellenlänge der Lichtquelle, desto eher werden daneben auch $NH(c\,^1\Pi)$ und $NH(A\,^3\Pi)$ beobachtet [88].

HN_3 wurde nach einer Methode von Pannetier und Margineanu [90] hergestellt. Dazu werden 10 g NaN_3 in wenig Wasser gelöst und auf eine Ionenaustauschersäule gegeben, die zuvor mit 6 N HCl vorbehandelt wurde. Man erhält nach Spülen und Auswaschen mit Wasser eine wässrige HN_3-Lösung, aus der man HN_3 mit einem Trägergas (He, Ar) austreibt und über Trockenrohre in eine Kühlfalle (CO_2/Aceton) einkondensiert (Ausbeute 3g $\hat{=}$ 50% d. Th.). Bei Temperaturen von -78°C kann HN_3 über Wochen ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Für die Photolyseexperimente wurden Glaskolben mit HN_3 gefüllt, dabei sollte der Druck 10 Torr HN_3 im Kolben nicht überschreiten, da mit explosionsartiger Zersetzung gerechnet werden muß. Die Photolyse wurde jedesmal mit einer frischen HN_3-Probe durchgeführt, so daß HN_3 nicht längere Zeit Tageslicht und Raumtemperatur ausgesetzt war. Zersetzung bzw. Verunreinigung sollten dadurch vermieden werden. HN_3 wurde bei Drücken um 0,1 Torr mit dem ArF-Laser photolysiert, der Absorptionskoeffizient für 193 nm beträgt $\sigma_{193}=2{,}4\times10^{-18}\,cm^2$ ($64\ cm^{-1}atm^{-1}$) [88].
Im Spektralbereich von 180-500 nm konnten Emissionen von $NH(c\,^1\Pi)$ und $NH(A\,^3\Pi)$ identifiziert werden wie Tabelle III.7 zeigt.

Tabelle III.7 : Fluoreszenzemissionen bei der ArF-Laser-Photolyse von HN_3.

Wellenlänge λ/nm	Zuordnung	
304	NH($c\ ^1\Pi \rightarrow a\ ^1\Delta$)	(1,0)
325		(0,0)
363		(0,1)
305	NH($A\ ^3\Pi \rightarrow X\ ^3\Sigma^-$)	(1,0)
336		(0,0)
337		(1,1)
375		(0,1)
452	NH($c\ ^1\Pi \rightarrow b\ ^1\Sigma$)	(0,0)

Alle diese Emissionen werden spontan mit dem Laserblitz beobachtet; auf eine Besonderheit beim (A → X)-System soll noch in der Diskussion eingegangen werden. Die stärkste Emission stammt hier vom ($c\ ^1\Pi \rightarrow a\ ^1\Delta$)-Übergang.
Unter Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der Anordnung [23] erhält man für das Intensitätsverhältnis der Übergänge c → b zu c → a etwa 100:1,5.
Ebenso erhält man für die (c → a)-Emission ein Verhältnis der Bandenintensität von (0,0) zu (0,1) von etwa 100:3.
Aus den von Lents [28] angegebenen Werten für die Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich ein Verhältnis von etwa 100:4 berechnen. Die Diskrepanz kann hier nicht erklärt werden. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß relative Bandenintensitäten nur auf etwa ±30% angegeben werden können.

Die nachfolgend beschriebenen Experimente beschränken sich auf die beiden stärksten Emissionen bei der HN_3-Photolyse; der schwache (c → b)-Übergang wird in dieser Arbeit nicht behandelt.

Zunächst sollen die Resultate bezüglich der NH-Emission $c\ ^1\Pi \rightarrow a\ ^1\Delta$ besprochen werden. Ein Spektrum der (0,0)-Bande zeigt Abb. III.27. Man erkennt den schwachen R-Zweig, der die Bandenkante bei 324,0 nm bildet, den mittelstarken Q-Zweig und den starken P-Zweig, der bis in die Rotationsstruktur des A → X-Übergangs hineinreicht. Die letzte beobachtete Linie im P-Zweig des c → a-Übergangs stammt vom Niveau J'=11; die entsprechende Rotationstemperatur (Abb.III.2 berechnet sich zu ca.700 K.

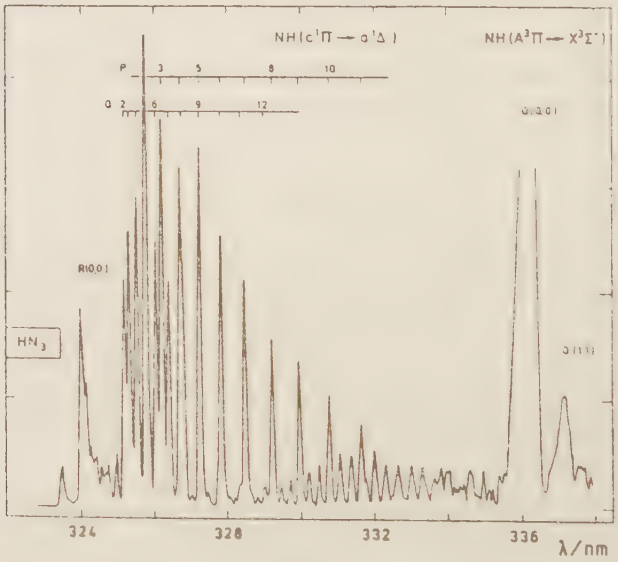


Abbildung III.27 : Spektrum von NH($c\ ^1\Pi \rightarrow a\ ^1\Delta$), (0,0)-Bande aus der Photolyse von HN_3 mit dem ArF-Laser.

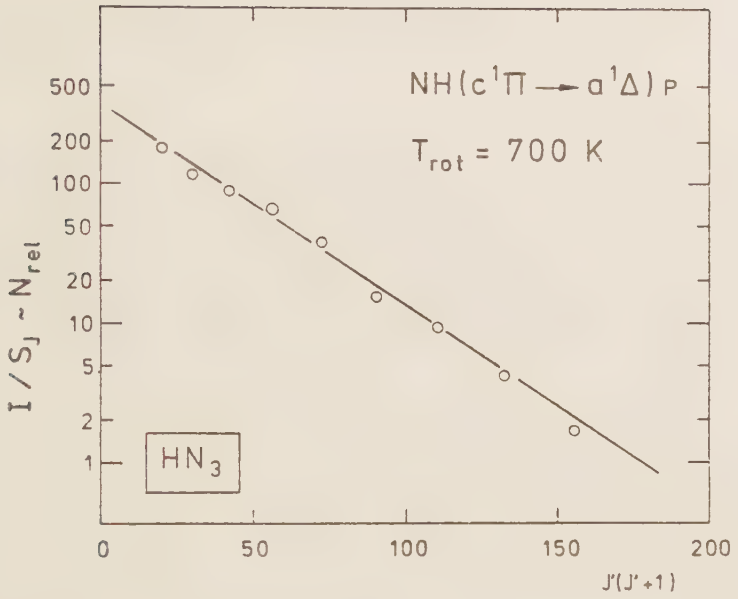


Abbildung III.28 : Relative Besetzung der Rotationsniveaus von NH(c $^1\Pi$), nur der P-Zweig wurde ausgewertet.

Die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzintensität wurde nicht bestimmt. Einige Vorversuche ergaben, daß die maximale Emissionsintensität erst bei Drücken um 800 mTorr erreicht wird.

Das Maximum erscheint recht breit, so daß schon wesentlich geringere HN_3-Drücke für genug Intensität sorgten. Der Substanzverbrauch konnte so gering gehalten werden. Die Strahlungslebensdauer des c $^1\Pi$-Zustands vom NH-Radikal wurde zusammen mit der Löschgeschwindigkeitskonstanten für HN_3 gemessen. Die reziproke Lebensdauer gegen den HN_3-Druck ist in Abb. III.29 aufgetragen; man erhält τ_0 = 480 ± 80 ns und $k_q(HN_3)$ = (7,4 ± 0,4)x10^{-10} cm^3/s (Fehlergrenze ±3σ).

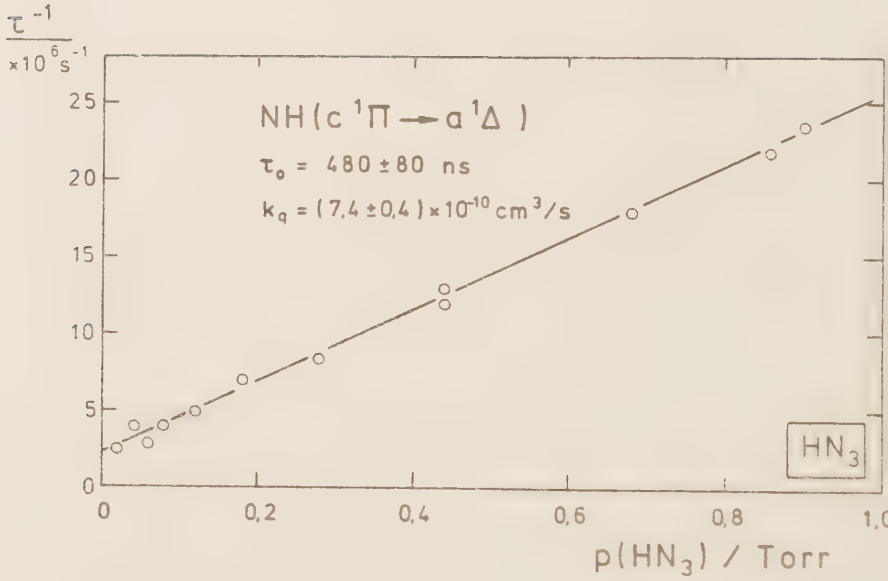


Abbildung III.29 : Reziproke Lebensdauer von NH(c $^1\Pi$) in Abhängigkeit vom HN_3-Druck.

Für die Strahlungslebensdauer des Zustandes v'=0 finden sich in der Literatur Werte zwischen 400 und 500 ns. Fink und Welge [34] geben τ_o=430 ± 40 ns an, Clerc et al. [36] finden τ_o=500 ± 100 ns. In guter Übereinstimmung mit dem Wert in der vorliegenden Arbeit findet Smith [35] τ_o=480 ± 90 ns. Neuere Arbeiten von Smith et al. [30] und Erman [31] weisen darauf hin, daß die Lebensdauer vom Rotationsniveau abhängt, da ab J'=2 Prädissoziation einsetzt. Die Lebensdauer sinkt von 411 ns für J'=2 auf 226 ns für J'=17. Im Vibrationsniveau v'=1 sind alle Rotationslinien prädissoziiert [31].
Für die Geschwindigkeitskonstante $k_q(HN_3)$ konnte kein Vergleichswert in der Literatur gefunden werden. Clerc et al. [36]

$k_q(NH_3) \approx 9{,}5 \times 10^{-10}$ cm^3/s in guter Übereinstimmung mit dem Wert für HN_3 in der vorliegenden Arbeit.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der c → a-Emission von der Laserintensität erbrachte ein überraschendes Ergebnis. Die Bildung der NH-Radikale im c $^1\Pi$-Zustand entspricht einem Ein-Photonenprozeß, während bisher angeregte NH-Radikale durch Absorption von zwei Laserphotonen erzeugt worden sind. Eine zweifach logarithmische Auftragung zeigt Abb. III.30.

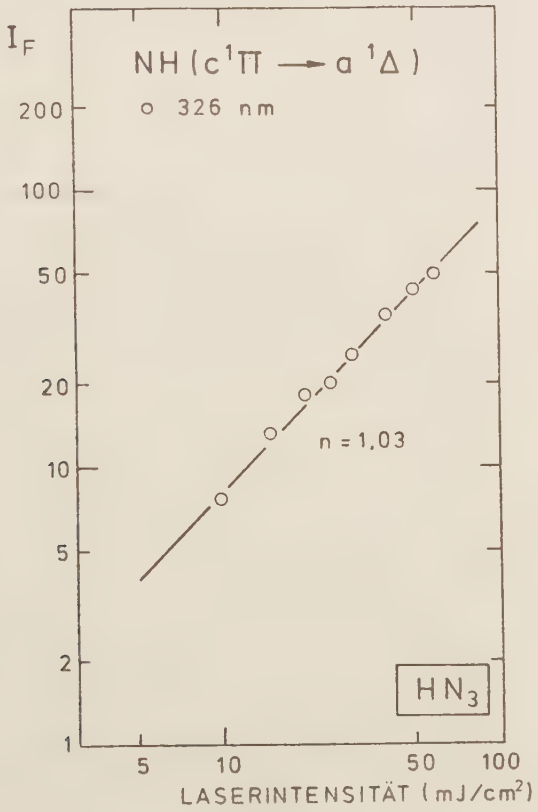


Abbildung III.30 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von

Energetisch ist die Bildung von NH(c $^1\Pi$), wie Reaktion III.82 zeigt, mit einem Laserphoton möglich und spinerlaubt.

$$HN_3(\,^1A') + h\nu_L \rightarrow NH(c\,^1\Pi) + N_2(X\,^1\Sigma_g) \qquad \text{(III.82)}$$

Die restliche Energie von 0,56 eV oder 4500 cm^{-1} steht für Rotationsanregung in NH* oder N_2 zur Verfügung. Das letzte beobachtete Niveau von NH(c $^1\Pi$) besitzt eine Rotationsenergie von etwa 2300 cm^{-1} (J'=11). Dies entspricht etwa der Hälfte der zur Verfügung stehenden Anregungsenergie. Anders als bei der Bildung von NH(A $^3\Pi$) aus NH_3 wird bei der Photolyse von HN_3 wahrscheinlich nicht die gesamte Überschußenergie zur Rotationsanregung verbraucht.

Eine Abschätzung soll den Anteil der Reaktion III.82 am gesamten Photodissoziationsprozeß von HN_3 mit dem ArF-Laser verdeutlichen. Bei einem Absorptionskoeffizienten von 64 $cm^{-1}atm^{-1}$ [88] und 0,1 Torr HN_3 werden 0,8% des Laserlichts pro Zentimeter absorbiert. Bei einer Laserintensität von 50 mJ/cm^2 können im Strahlengang maximal $4x10^{14}$ angeregte HN_3-Moleküle pro cm^3 gebildet werden. Okabe [88] gibt die Quantenausbeute für Reaktion III.82 bei 147 nm mit 0,7% an, bei 184,9 nm beträgt sie weniger als 0,07% [88]. Nimmt man an, daß die Quantenausbeute bei 193 nm nicht größer ist als bei 184,9 nm, so kann man abschätzen, daß weniger als $3x10^{11}$ NH-Radikale im c $^1\Pi$-Zustand pro cm^3 erzeugt werden. Diese Konzentration kann man mit der Zahl der NH(A $^3\Pi$)-Radikale bei der Zwei-Photonendissoziation von NH_3 (Kap. III.2) vergleichen. Eine Abschätzung ergab ca.$7x10^{11}$ Moleküle/cm^3. Die Emission von NH(c $^1\Pi$) sollte also mindestens 2-3 mal schwächer sein als die NH(A → X)-Emission bei der NH_3-Photolyse. Experimentell findet man, daß die (c → a)-Emission etwa 6-7 mal schwächer beobachtet wird. Dies stimmt in etwa mit der Abschätzung überein.

Die andere starke Emission bei der ArF-Laser-Photolyse von HN_3 stammt vom Übergang $A\ ^3\Pi \rightarrow X\ ^3\Sigma^-$. Ein Spektrum der (0,0)-Bande zeigt Abb. III.31. Die Emission ist etwa 20 mal schwächer als die (A → X)-Emission bei der Photolyse von NH_3 (Kap. III.2) unter vergleichbaren Bedingungen und etwa 3-4 mal schwächer als die (c → a)-Emission.
Für diese Messung wurde die Fluoreszenzintensität bis 4 µs nach dem Laserblitz mit dem Boxcar-Tor erfaßt. Die letzte beobachtete Linie in P- und R-Zweig stammt vom Niveau N'=27. Die Auswertung des Spektrums bezüglich der Rotationsverteilung erbrachte eine Temperatur von T_{rot}=4300 ± 400 K für den P-Zweig (Abb. III.32), der R-Zweig wurde wegen der störenden (c → a)-Emission nicht ausgewertet.

Die Bildung von $NH(A\ ^3\Pi)$ nach Reaktion III.81 benötigt nur 96 kcal/mol, ist aber spinverboten:

$$HN_3(^1A') + h\nu_L \rightarrow NH(A\ ^3\Pi) + N_2(X\ ^1\Sigma_g) \qquad \text{(III.81)}.$$

Der Prozeß wäre mit einem Laserphoton energetisch möglich, und die Überschußenergie von ca.18.000 cm^{-1} könnte die Rotationsanregung erklären, denn zur Anregung von N'=27 werden rund 11.000 cm^{-1} benötigt.

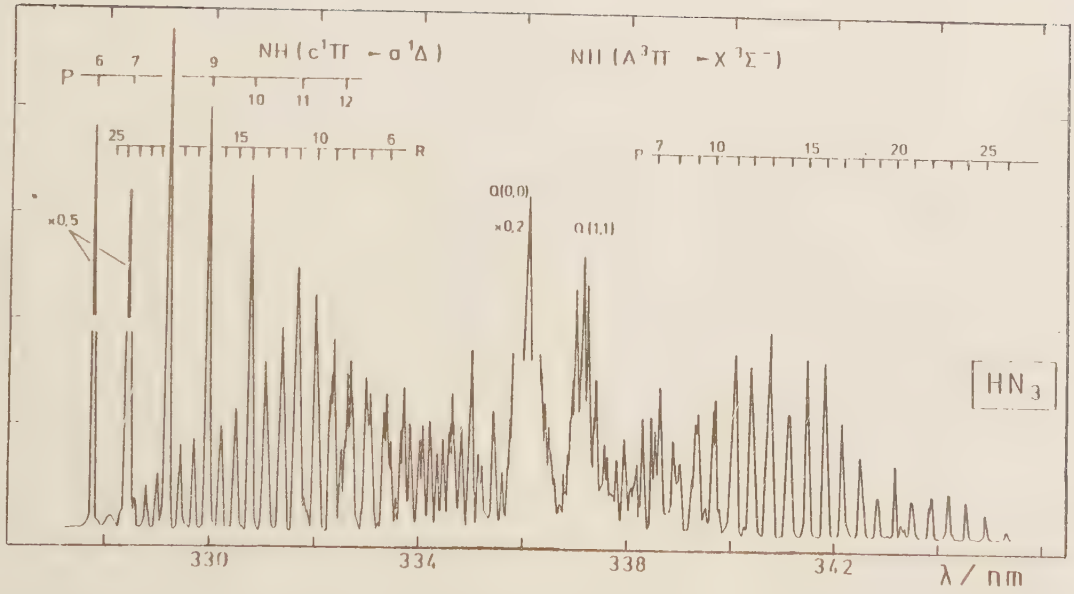


Abbildung III.31 : Spektrum von NH(A $^3\Pi \rightarrow X\ ^3\Sigma^-$), (0,0)-Bande, aus der Photolyse von HN_3 mit dem ArF-Laser.

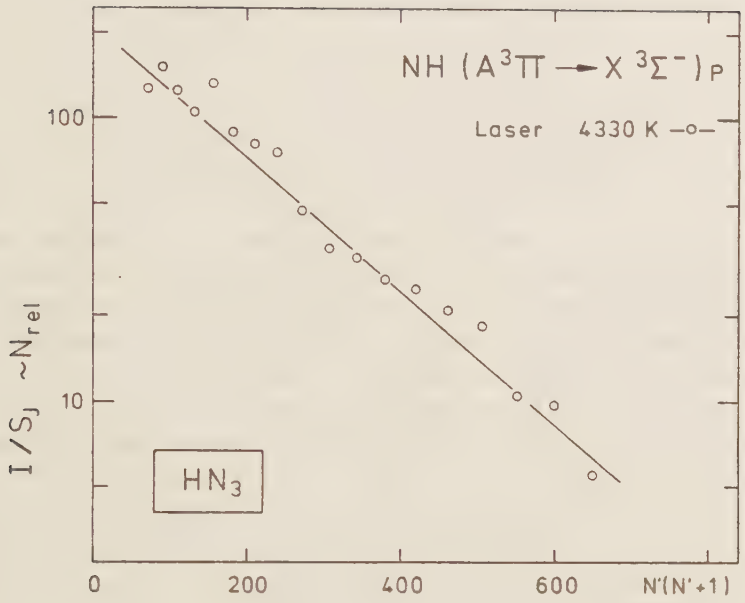


Abbildung III.32 : Relative Besetzung der Rotationsniveaus von NH($A\,^3\Pi$, v'=0) (P-Zweig).

Wie streng gilt denn nun die Spinerhaltungsregel bei der Photodissoziation von HN_3?
Okabe [88] findet bei der Photolyse von HN_3 mit der Kr-Linie, daß NH($A\,^3\Pi$) hauptsächlich durch Sekundärreaktionen gebildet wird. Ein geringer Bruchteil der Triplett-Emission muß durch direkte Photolyse entstanden sein [88]. Die Bedeutung der direkten Bildung aus HN_3 gibt Okabe [88] mit $\leq$ 5% der Quantenausbeute für NH($c\,^1\Pi$) bei 123,6 nm an, bei 147 nm findet er nur $\leq$ 2,5% der Quantenausbeute für $c\,^1\Pi$. Diese war, wie schon erwähnt, etwa 0,7% [88]. Nimmt man nun an, daß die Photolyse von HN_3 bei 193 nm auch nur maximal 2,5% der Quantenausbeute

von c $^1\Pi$ beträgt, wahrscheinlich ist es sehr viel weniger, dann kann man die Bedeutung der Reaktion III.81 abschätzen. Beträgt die Quantenausbeute für NH(c $^1\Pi$) bei 193 nm weniger als 0,07%, wie zuvor angenommen wurde, so errechnet sich die Quantenausbeute für die direkte Bildung von NH(A $^3\Pi$) zu $\Phi \leq 2 \times 10^{-5}$ bei der Laserwellenlänge.
Von den 4×10^{14} angeregten HN_3-Molekülen/cm^3 im Strahlengang des Lasers, siehe Abschätzung für (c $^1\Pi$), würden demnach etwa 7×10^9 Moleküle/cm^3 zu NH(A $^3\Pi$) zerfallen. Verglichen mit 3×10^{11} NH(c $^1\Pi$)/cm^3 also rund 40 mal weniger. Entsprechend sollte auch die Emissionsintensität der (A → X)-Bande etwa 40 mal geringer sein. Gefunden wird aber ein Intensitätsverhältnis von etwa 3:1 zugunsten der (c → a)-Emission. D.h. die NH(A $^3\Pi$)-Konzentration beträgt nach dieser Abschätzung ca. 10^{11} Moleküle/cm^3, zehnmal mehr als der direkten, spinverbotenen Reaktion III.81 entsprechen würde.
Zur Erklärung dieser Diskrepanz bieten sich zwei mögliche Deutungen an:

a) es könnte zusätzlich NH(A $^3\Pi$) über andere Photolysekanäle entstehen, z.B. zusammen mit angeregtem N_2^* oder
b) rasche Reaktion von Primärprodukten der HN_3-Photolyse zu NH(A $^3\Pi$) .

Es sprechen Argumente für beide Möglichkeiten, die im folgenden geprüft werden sollen.

Zu a) Mißt man die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität, so erhält man für Zeiten bis zu 4µs nach dem Laserblitz eine Steigung von n=1,4 in der zweifach logarithmischen Auftragung (Abb. III.33). Dies deutet darauf hin, daß entweder ein Zwei-Photonenprozeß in der Sättigung vorliegt, oder eine gemischte Bildung durch Ein- und Zwei-Photonenabsorption beobachtet wurde, wobei beide Prozesse zufällig mit vergleichbarer Effizienz ablaufen.
Da Sättigung unter den vorherrschenden experimentellen Bedingungen unwahrscheinlich ist, bleibt die Folgerung, daß NH(A $^3\Pi$) neben dem spinverbotenen Ein-Photonenprozeß (III.75) vermutlich auch durch spinerlaubte Zwei-Photonenprozesse gebildet wird.

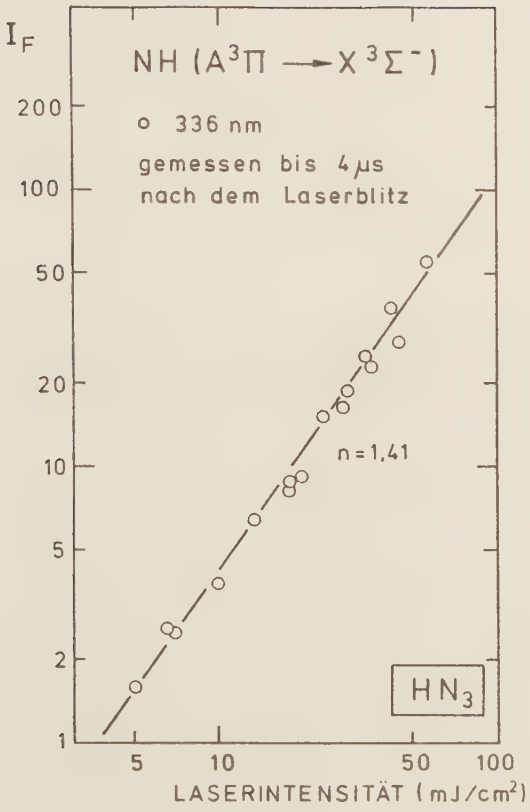


Abbildung III.33 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des NH($A\,^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$)-Übergangs von der Laserintensität. Gemessen bis zu 4 µs nach dem Laserblitz.

Mögliche Reaktionen sind:

$$HN_3(\,^1A') + 2\,h\nu_L \rightarrow NH + N_2(A\,^3\Sigma_u) \qquad (III.84)$$

$$\rightarrow NH + N_2(B\,^3\Pi_g) \qquad (III.85)$$

$$\rightarrow NH(A\,^3\Pi) + N_2(A) \qquad (III.86)$$

$$\rightarrow NH(A\,^3\Pi) + N_2(B) \qquad (III.87)$$

Die Reaktionen III.86 und III.87 können neben NH($A\ ^3\Pi$) auch angeregte Stickstoffmoleküle bilden.
Die Reaktionsenthalpien betragen 10,23 eV (Rk. III.86) bzw. 11,52 eV (Rk. III.87). Beide Reaktionen sind mit zwei ArF-Laserphotonen (12,83 eV) möglich. Die Überschußenergie würde wie beim Ein-Photonenprozeß ausreichen, um die starke Rotationsanregung von NH($A\ ^3\Pi$) zu erklären.

Zu b) Die Möglichkeit, daß Sekundärreaktionen, die NH($A\ ^3\Pi$) bilden, hier eine Rolle spielen können, wird durch das Zeitverhalten der (A → X)-Emission unterstützt. Es ist nicht möglich, Strahlungslebensdauer und Löschgeschwindigkeitskonstante durch HN_3 für den NH($A\ ^3\Pi$)-Zustand zu messen. Die gemessene Lebensdauer nimmt nicht mit dem HN_3-Druck ab, wie man das erwarten würde, sondern zu. Man beobachtet auf dem Oszilloskop neben dem verlängerten Abfall der Intensität noch einen langlebigen Fluoreszenzanteil, der bis 50µs nach dem Laserblitz nachgewiesen werden kann.
Welche Reaktionen kommen für die beiden Beobachtungen in Frage?
Einmal kann primär entstandenes NH($c\ ^1\Pi$) durch Stoss mit HN_3 desaktiviert werden und NH($A\ ^3\Pi$) bilden.
Diese sog. "intersystem crossing"-Reaktion, bei der Singulett-NH in Triplett-NH umgewandelt wird, wurde sch mehrfach beobachtet. Okabe [88] findet, daß besonders O_2 und NO wirksame Stoßpartner darstellen; Edelgase dagegen bewirken kaum Bildung von $A\ ^3\Pi$ [37].
Es ist möglich, daß NH($c\ ^1\Pi$) mit HN_3 als Stoßpartner wirksam in NH($A\ ^3\Pi$) umgewandelt wird.

$$NH(c\ ^1\Pi) + HN_3 \rightarrow NH(a\ ^1\Delta, X\ ^3\Sigma^-) + HN_3 \quad \text{(III.88)}$$

$$\rightarrow NH(A\ ^3\Pi) + HN_3 \quad \text{(III.89)}$$

Die gemessene Geschwindigkeitskonstante, $k_q = 7{,}4 \times 10^{-10}$ cm^3/s, entspräche der Summe von k_{88} und k_{89}. Durch die hohe Konzentration an HN_3 und den großen Wert der Geschwindigkeitskonstante ist eine rasche Umwandlung von $c\ ^1\Pi$ in $A\ ^3\Pi$ denkbar. Vermutlich ist jedoch Reaktion III.88 der dominierende Prozeß. Das ungewöhnliche Zeitverhalten der A → X-Emission könnte durch diese Hypothese erklärt werden, denn die $NH(A\ ^3\Pi)$-Radikale werden durch Rk. III.89 nachgeliefert und täuschen eine zu lange Lebensdauer vor.

Andererseits kann man annehmen, daß die $NH(A\ ^3\Pi)$-Radikale aus der Singulett-Triplett-Umwandlung nach Rk III.89 ohne Rotationsanregung hervorgehen, auch wenn eine gewisse Rotationsanregung nicht ausgeschlossen werden kann.
Man kann vermuten, daß Reaktion III.89 keine große Rolle bei der zeitverzögerten Bildung von $NH(A\ ^3\Pi)$ spielen sollte.
Die langlebige Komponente, die $NH(A\ ^3\Pi)$ noch bis 50 µs nach dem Laserblitz produziert, könnte auf Sekundärreaktionen von angeregten Stickstoffmolekülen mit HN_3 zurückgeführt werden. Diese entstehen vermutlich nach Reaktionen III.84-87 durch Zwei-Photonenprozesse. Sie können mit HN_3 nach III.90 reagieren:

$$N_2^*(A, B) + HN_3 \rightarrow NH(A\ ^3\Pi) + 2\ N_2 \qquad \text{(III.90)}.$$

Die Geschwindigkeitskonstante für $N_2(B\ ^3\Pi_g)$ mit HN_3 wird von Okabe [88] auf etwa $1{,}7 \times 10^{-14}$ cm^3/s geschätzt.

Die Vermutung, daß angeregte N_2-Moleküle an der Bildung von $NH(A\ ^3\Pi)$ beteiligt sind, wird durch ein Experiment gestützt. Mißt man die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität, in dem man mit dem einstellbaren Zeittor des Boxcar-Integrators nur Zeiten $t \geq 17$ µs (bis ca.50 µs nach dem Laserblitz) registriert, so erhält man die Intensitätsabhängigkeit der

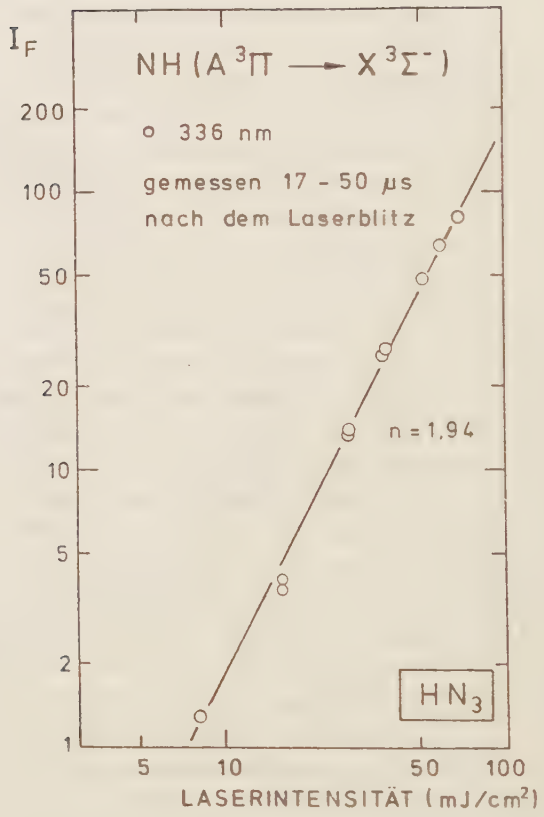


Abbildung III.34 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des NH(A → X)-Übergangs von der Laserintensität, gemessen 17-50 µs nach dem Laserblitz.

Die Steigung beträgt n≈1,9 , so daß NH($A\,^3\Pi$) durch einen Prozeß entstanden sein muß, der zwei Laserphotonen verbraucht. Wahrscheinlich werden angeregte N_2^*-Moleküle durch einen Zwei-Photonenprozeß erzeugt und durch Stöße mit HN_3 in NH($A\,^3\Pi$) umgewandelt, so daß die Bildung von NH($A\,^3\Pi$) mehr als 17 µs nach dem Laserblitz einem Zwei-

Die Photolyse von HN_3 mit einem ArF-Laser führt also zu folgenden Beobachtungen:

1.) NH($c\ ^1\Pi$) wird in einem Ein-Photonenprozeß gebildet.

2.) NH($A\ ^3\Pi$) könnte in einem Ein-Photonenprozeß erzeugt werden. Da die Photodissoziationsreaktion spinverboten ist, scheint der Beitrag dieses Produktionskanals sehr gering zu sein.

3.) NH($A\ ^3\Pi$) könnte durch direkte Photodissoziation in einem spinerlaubten Zwei-Photonenprozeß entstehen, vermutlich zusammen mit N_2-Molekülen in angeregten Triplett-Zuständen.

4.) NH($c\ ^1\Pi$) kann durch Stöße mit HN_3 in NH($A\ ^3\Pi$) umgewandelt werden. Produziert diese "intersystem crossing"-Reaktion rotationsangeregte $A\ ^3\Pi$-Radikale, nimmt ihre Bedeutung als Produktionskanal für $A\ ^3\Pi$ zu (Ein-Photonenprozeß).

5.) Angeregte N_2^*-Moleküle können mit HN_3 zu NH($A^3\ \Pi$) reagieren, das dann zeitverzögert beobachtet wird. Die Bildung von NH($A^3\ \Pi$) entspräche damit quasi einem Zwei-Photonenprozeß, da die angeregten N_2^*- Moleküle durch zwei Laserphotonen gebildet werden können (Rk III.84-87).

IV. Photolyse von NO_2 und HNO_3

Die Photolyse von NO_2 mit dem ArF-Laser führt zu hochangeregten NO-Zuständen, deren Emissionen, Lebensdauern und Löschverhalten in Kapitel IV.1 beschrieben wird. Daneben wurde bei 308 nm OH-Emission ($A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$) und eine NO_2 - Fluoreszenz im sichtbaren Bereich beobachtet. Diese entstehen bei der Photolyse von HNO_3, das als Verunreinigung im verwendeten NO_2 enthalten ist. In einem weiteren Experiment wurde daher HNO_3 mit dem Licht des ArF-Lasers bestrahlt. Die Ergebnisse sind in Kapitel IV.3 zusammengefaßt.
Es zeigte sich, daß HNO_3 durch geringe Mengen NO_2 verunreinigt ist, und neben den starken OH- und NO_2^*-Emissionen werden schwach die Emissionen von NO^* beobachtet.
Durch Verwendung von Kühlfallen mit Eis/Kochsalz-Mischungen konnte bei der Photolyse von NO_2 der HNO_3-Anteil im Gas erniedrigt aber nicht völlig unterdrückt werden.

IV.1. NO_2 - Ergebnisse

Bei der Photolyse von NO_2 mit dem ArF-Laser wurde der Bereich von 130-750 nm auf Fluoreszenzemissionen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Emissionen im wesentlichen drei Bereiche umfassen:

a) der Vakuum-UV-Bereich 154-200 nm
b) der UV-Bereich 200-320 nm
c) der sichtbare Bereich 550-650 nm .

Die drei Bereiche sollen der Reihe nach besprochen werden.

Alle Emissionen entstanden spontan mit dem Laserblitz. Sie konnten angeregten NO-Zuständen zugeordnet werden, mit Ausnahme der geschilderten OH-Emission und der NO_2^* -Fluoreszenz aus der HNO_3-Verunreinigung.
Zur Verdeutlichung der Lage der z.T. hochangeregten Rydberg-Zustände des NO-Moleküls sind in Abb. IV.1 die Potentialkurven von NO dargestellt. Man erkennt eine Vielzahl von angeregten Dublett-Zuständen, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen:

a) Rydberg-Zustände wie z.B. $A\ ^2\Sigma^+$, $C\ ^2\Pi$, $D\ ^2\Sigma^+$, $E\ ^2\Sigma^+$ und $F\ ^2\Delta$,
b) Valenz-Zustände wie z.B. $B\ ^2\Pi$, $B'\ ^2\Delta$, $G\ ^2\Sigma^-$.

Daneben existieren noch angeregte Quartett-Zustände ($a\ ^4\Pi$, $b\ ^4\Sigma^-$), auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

Bevor die einzelnen Emissionen detailliert behandelt werden, soll ein kurzer Abriß früherer Photolyseexperimente mit NO_2 im UV- und Vakuum-UV-Bereich gegeben werden.

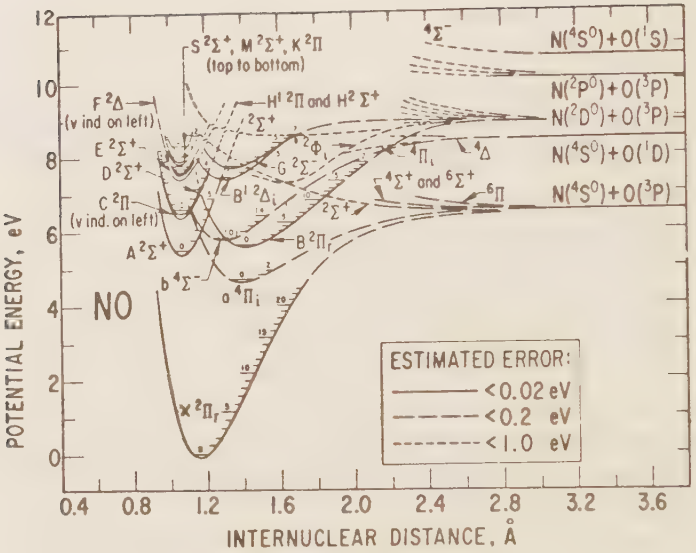


Abbildung IV.1 : Potentialkurven von NO aus Heicklen und Cohen [91].

Der gewinkelte Grundzustand $\tilde{X}\ ^2A_1$ von NO_2 hat eine Dissoziationsenergie in O und NO von 3,118 ± 0,01 eV [1]. Das entspricht einer thermodynamischen Grenzwellenlänge von 397,8 nm. Unterhalb von 397,8 nm zeigt das Absorptionsspektrum von NO_2 eine diffuse Rotationsstruktur, die auf Prädissoziation zurückgeführt werden kann [1]. Die Lebensdauer der angeregten Zustände wurde zu $\tau \leq 10^{-12}$ s abgeschätzt [1]. Mögliche Dissoziationsprozesse sind in Tabelle IV.1 zusammengefaßt.

Tabelle IV.1 : Mögliche Dissoziationsprozesse von NO_2 im UV- und Vakuum-UV.

Reaktion		Energie eV	thermodyn. Grenzw./nm	
$NO_2 + h\nu$	$\rightarrow NO(X\ ^2\Pi) + O(^3P)$	3,118	397,8	(IV. 1)
	$\rightarrow NO(X\ ^2\Pi) + O(^1D)$	5,08	243,9	(IV. 2)
	$\rightarrow NO(X\ ^2\Pi) + O(^1S)$	7,31	169,7	(IV. 3)
	$\rightarrow NO(A\ ^2\Sigma^+) + O(^3P)$	8,80	144,4	(IV. 4)
	$\rightarrow NO(A\ ^2\Sigma^+) + O(^1D)$	10,56	117,4	(IV. 5)
	$\rightarrow NO(A\ ^2\Sigma^+) + O(^1S)$	12,78	97,0	(IV. 6)
	$\rightarrow NO(B\ ^2\Pi) + O(^3P)$	8,76	141,4	(IV. 7)
	$\rightarrow NO(B\ ^2\Pi) + O(^1D)$	10,72	115,6	(IV. 8)
	$\rightarrow NO(C\ ^2\Pi) + O(^3P)$	9,61	129,0	(IV. 9)
	$\rightarrow NO(C\ ^2\Pi) + O(^1D)$	11,58	107,0	(IV.10)
	$\rightarrow NO(D\ ^2\Sigma^+) + O(^3P)$	9,72	127,5	(IV.11)
	$\rightarrow NO(D\ ^2\Sigma^+) + O(^1D)$	11,69	106,0	(IV.12)
	$\rightarrow NO(B'\ ^2\Delta) + O(^3P)$	10,56	117,4	(IV.13)
	$\rightarrow NO(B'\ ^2\Delta) + O(^1D)$	12,53	99,0	(IV.14)
	$\rightarrow NO(E\ ^2\Sigma^+) + O(^3P)$	10,66	116,3	(IV.15)
	$\rightarrow NO(E\ ^2\Sigma^+) + O(^1D)$	12,63	98,2	(IV.16)
	$\rightarrow NO(N\ ^2\Delta) + O(^3P)$	11,50	107,8	(IV.17)
	$\rightarrow N + O_2$	4,50	275,2	(IV.18)

Photolysiert man NO_2 bei 228,8 nm, so findet man fast ausschließlich Rk IV.1 und 2 (40% der O-Atome im ^1D-Zustand) [1]. Die energetisch mögliche Reaktion IV.18 wird nicht beobachtet [1].
Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die NO-Moleküle im Grundzustand schwingungsangeregt gebildet werden. Bei der Photolyse von NO_2 mit einem N_2-Laser (337 nm) wurde eine Besetzungsinversion in den untersten Vibrationsniveaus gefunden [92].
Die Energie eines ArF-Laserphotons (6,41 eV) reicht aus, um NO_2 zu dissoziieren (Rk IV.1 und 2) und $NO(X\ ^2\Pi)$ vibrationsangeregt zu bilden. Dabei sind maximal $v''=15$ (Rk IV.1), bzw. $v'=5$ (Rk IV.2) möglich. NO im Grundzustand ($v''=0$) absorbiert das Laserlicht sehr wenig ($k \leq 0{,}5\ cm^{-1}atm^{-1}$ [1,91]), höhere Vibrationsniveaus absorbieren vermutlich stärker.

Eine Weiteranregung des schwingungsangeregten NO-Moleküls im Grundzustand durch ein Laserphoton ist prinzipiell möglich; eine genaue Diskussion folgt später in diesem Kapitel. Welge [93] photolysierte NO_2 mit Kr- und Xe-Resonanzlampen und mit einer H_2-Lampe ($\lambda > 160$ nm). Er beobachtet Emission aus den angeregten NO-Zuständen $A\ ^2\Sigma^+$ und $B\ ^2\Pi$ (Reaktionen IV.4 und IV.7), wenn die Photolyse mit der Kr-Lichtquelle (116,5 bzw. 123,6 nm) erfolgt. Mit der Xe-Lampe werden die angeregten NO-Zustände nur mit der kurzwelligen (129,5 nm) Linie beobachtet; bei 147 nm und mit der H_2-Lichtquelle konnten keine angeregten NO-Zustände nachgewiesen werden [93].
Lenzi und Okabe [94] verwendeten eine H_2-Kontinuums-Lampe mit LiF-Fenster zur Photolyse von NO_2. Sie postulieren die Bildung der angeregten NO-Zustände $A\ ^2\Sigma^+$, $B\ ^2\Pi$, $C\ ^2\Pi$, $D\ ^2\Sigma^+$, $B'\ ^2\Delta$ und $E\ ^2\Sigma^+$ [94].
In der vorliegenden Arbeit mit dem ArF-Laser als Lichtquelle konnten hochangeregte NO-Zustände nachgewiesen werden, die als Photolyseprodukte gebildet werden; dabei spielen wiederum Mehrphotoneneffekte eine Rolle, wie die Meßergebnisse später zeigen werden.
Der Absorptionskoeffizient von NO_2 im Bereich um 200 nm wurde mehrfach bestimmt [95-99].

Der von Nakayama et al. [95] angegebene Wert für 193 nm beträgt $k = 20\ cm^{-1}atm^{-1}$.
Johnston und Graham [96] finden $12\ cm^{-1}atm^{-1}$, und neuere Werte liegen bei $7\ cm^{-1}atm^{-1}$ [97-99].
Man kann vermuten, daß in den älteren Arbeiten die Korrektur für die Absorption von N_2O_4 nicht richtig berücksichtigt wurde. Der Anteil von N_2O_4 in 0,3 Torr NO_2 bei Raumtemperatur liegt etwa bei 0,2%, und N_2O_4 absorbiert bei 193 nm mit $k_{193} = 1330\ cm^{-1}atm^{-1}$ [97]. Es besteht die Gefahr, daß N_2O_4 photolysiert wird. Daher sollten die NO_2-Drücke im Experiment möglichst niedrig gehalten werden. Eine Abschätzung zeigt, daß bei 0,1 Torr NO_2 0,1% des Laserlichtes pro 1 cm Absorptionsstrecke verloren gehen. Bei einer Laserenergie von 50 mJ/cm^2 entspricht dies ca. 5×10^{13} Photonen/cm^3, die im Strahlengang absorbiert werden. Also können 1,5% der NO_2-Moleküle im Strahlengang des Lasers dissoziiert werden.

Ein Fluoreszenzspektrum von 150-200 nm zeigt Abb. IV.2. Man erkennt deutlich neun Banden, zwei schwache im kurzwelligen Bereich, vier mittlere zwischen 164 und 184 nm, eine starke bei 187 nm und zwei schwache Banden bei 194 und 200 nm; die Bande bei 194 nm ist durch das Laserstreulicht überlagert. Unterhalb von 154,5 nm wurde keine Emission beobachtet.

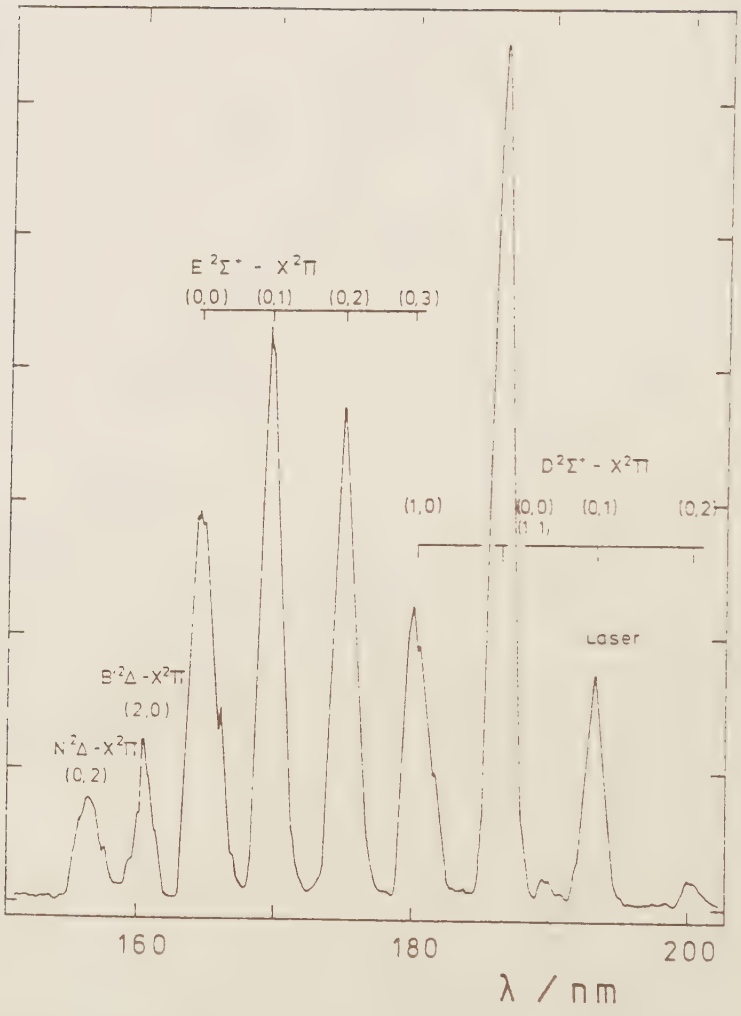


Abbildung IV.2 : Spektrum der NO-Emissionen im Vakuum-UV-Bereich (150-200 nm); 0,85 nm Auflösung, nicht korrigiert bezüglich der spektralen Empfindlichkeit der Nachweisanordnung.

Für jede der Banden wurde die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität gemessen, um die Zahl der Photonen zu ermitteln, die zur Bildung des emittierenden Zustands benötigt werden, ein Beispiel für drei Banden zeigt Abb. IV.3.

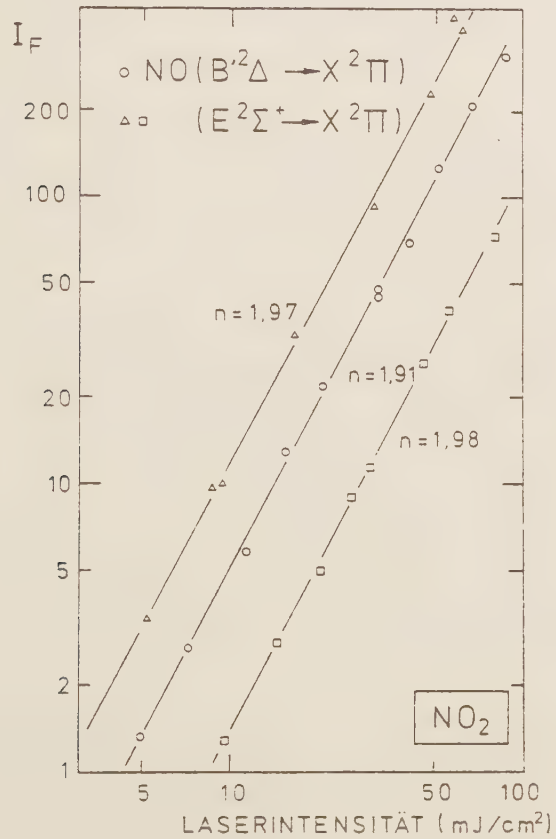


Abbildung IV.3 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität für einige Vakuum-UV-Banden (○ 160,5 nm, △ 169,7 nm, □ 175,2 nm).

Die Lebensdauer der emittierenden Zustände in Abhängigkeit vom NO_2-Druck wurde bestimmt. Die aus den entsprechenden Auftragungen (Abb. IV.4) errechneten Strahlungslebensdauern τ_o und Geschwindigkeitskonstanten $k_q(NO_2)$ für die Löschung der Fluoreszenz durch NO_2 sollten helfen, die Identifizierung der Banden vorzunehmen, da eine Vielzahl von angeregten NO-Zuständen als mögliche Emitter in Frage kommen.

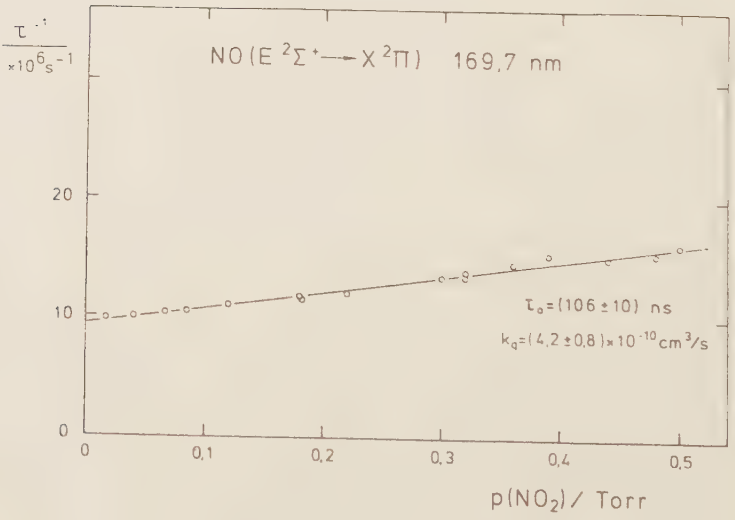


Abbildung IV.4 : Reziproke Lebensdauer τ^{-1} in Abhängigkeit vom NO_2-Druck für die Vakuum-UV-Emission bei 169,7 nm.

Alle Daten sind in Tabelle IV.2 zusammengestellt,und sollen im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

Tabelle IV.2 : Gemessene Daten bezüglich der Vakuum-UV-Emissionen und mögliche Identifizierung.

λ/nm	Übergang	(v',v'')	Lebensdauer τ_o/ns	$k_q(NO_2)$ $\times 10^{-10} cm^3/s$	Laserphot. n
156,5	$N\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi$	(0,2)	93 ± 10	5,2 ± 2,5	1,85
160,5	$B'\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi$	(2,0)	98 ± 10	3,2 ± 1,0	1,9
164,4	$E\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$	(0,0)	100 ± 10	5,7 ± 1,1	1,9
169,7	$E\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$	(0,1)	106 ± 10	4,2 ± 0,8	2,0
175,2	$E\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$	(0,2)	91 ± 15	2,4 ± 0,7	2,0
181,0	$E\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$	(0,3)	≈ 140	≈ 9	2,0
	$D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$	(1,0)	< 30	- (a)	
187,0	$D\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$	(0,0)	22 ± 6	- (b)	1,95
	$D\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$	(1,1)			
193,7	$D\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$	(0,1)	< 30	- (c)	> 1

Anmerkungen: Fehlergrenze ± 3σ

$I_{fl} \approx I_{Laser}^n$, n = Zahl der Laserphotonen

(a) kein einfach exponentielles Verhalten

(b) mit dem Boxcar-Integrator gemessen

(c) durch Laserstreulicht überlagert

Wie man aus Tabelle IV.2 ersehen kann, werden alle Vakuum-UV-Emissionen durch Absorption von zwei Laserphotonen erzeugt (letzte Spalte). Die Lebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten der fünf kurzwelligen Banden unterscheiden sich nicht wesentlich. Es ist daher nicht möglich, die Zuordnung zu den angeregten NO-Zuständen in Tabelle IV.2 an Hand der Lebensdauern zu untermauern.
Die Bande bei 181 nm zeigte bei den Lebensdauermessungen kein einfach exponentielles Verhalten, sondern eine kurzlebige und eine langlebige Komponente, die Löschgeschwindigkeitskonstanten für die kurzlebigen Zustände, die bei 181 und 187 nm emittieren,konnten wegen der begrenzten Zeitauflösung nicht bestimmt werden.

Die Bande bei 193,7 nm konnte ebenfalls nicht genauer untersucht werden, da das unvermeidbare Laserstreulicht die Experimente verfälscht. Die Lebensdauer des emittierenden Zustands ist nicht deutlich länger als der Laserpuls; die Abhängigkeit von der Laserintensität erbrachte für die Fluoreszenzintensität Werte zwischen n=1-2, abhängig von den Meßbedingungen wie NO_2-Druck und Laserintensität.
Für das reine Laserstreulicht erhält man n=1, für die reine Fluoreszenzemission kann n=2 in Analogie zu den anderen Banden mit quadratischer Abhängigkeit erwartet werden.

Die Bande bei 156,5 nm wird der Emission von $N\,^2\Delta \rightarrow X\,^2\Pi$ (0,2) zugeordnet. Diese Emission wurde von Jungen [100] beobachtet, der die $^2\Delta$-Zustände von NO in Emission und Absorption untersucht hat. Der $N^2\Delta$-Zustand ist ein 4d-Rydberg-Zustand, dessen unterstes Schwingungsniveau vom $B'\,^2\Delta$-Valenzzustand ($v'=7$) gestört wird [100].
Das Matrixelement der Wechselwirkung von $N^2\Delta(v'=0)$ und $B'\,^2\Delta(v'=7)$ beträgt nach Jungen [100] etwa $H=45\ cm^{-1}$.
Dies führt dazu, daß der Übergang $N^2\Delta \rightarrow X\,^2\Pi(0,2)$ in Emission stark beobachtet wird, $B'\,^2\Delta \rightarrow X\,^2\Pi(7,2)$ dagegen gar nicht. Umgekehrt ist es für $v''=1$ und $v''=0$, hier ist $N \rightarrow X\ (0,v'')$ schwach, dafür $B' \rightarrow X\ (7,v'')$ stark [100].

Diese Banden bei 152 nm bzw. 148 nm [100] wurden in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet.
Wenn bei der Photodissoziation von NO_2 angeregtes NO im Zustand $N\,^2\Delta$, v'=0 gebildet wird, so ist aufgrund der Wechselwirkung mit $B'\,^2\Delta$ (v'=7) die Emission $N \rightarrow X$ (0,2) zu erwarten, was durch das Spektrum bestätigt wird.

Höhere Schwingungsniveaus von $N\,^2\Delta$ wurden in dieser Arbeit nicht gefunden.
Die Lebensdauer von $N\,^2\Delta$ wurde in der Literatur bislang erst einmal bestimmt. Banic et al. [101] geben für v'=0 eine Lebensdauer von $\tau_o = 27 \pm 4$ ns an, der in dieser Arbeit gemessene Wert (93 $\pm$ 10 ns) weicht deutlich davon ab. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden.
Doch auch für den unter dem 4d-Rydberg-Zustand ($N\,^2\Delta$) liegenden 3d-Zustand ($F\,^2\Delta$) findet man eine Diskrepanz zwischen den Werten von Banic et al. [101] und Messungen von Brzozowski et al. [102]. Banic et al. [101] geben auch hier eine wesentlich kürzere Lebensdauer an (τ_o < 15 ns für v'=0) als Brzozowski et al. [102] (τ_o= 90 $\pm$ 10 ns).
Die Diskrepanz liegt in der gleichen Größenordnung, die in der vorliegenden Arbeit für den $N\,^2\Delta$-Zustand festgestellt wurde.
Die Geschwindigkeitskonstanten für die Löschung durch NO_2 wurden in dieser Arbeit zum erstenmal bestimmt.

Die Bande bei 160,5 nm wird dem Übergang $B'\,^2\Delta \rightarrow X\,^2\Pi$ (2,0) zugeordnet. Diese Bande des sog. ß'-Systems wurde von Miescher [103] in Emission beobachtet und analysiert. Das Niveau $B'\,^2\Delta$(v'=2) wird nach Jungen [100] schwach (H = 9 cm^{-1}) durch $F\,^2\Delta$ (v'=0) gestört. Die Strahlungslebensdauer von τ_o = 98 $\pm$ 10 ns in der vorliegenden Arbeit ist in Übereinstimmung mit Brzozowski et al. [102] (τ_o= 120 $\pm$ 10 ns), während Banic et al. [101] τ_o= 234 $\pm$ 8 ns angeben.
Auch diese Diskrepanz zur Arbeit von Banic et al. [101] kann hier nicht erklärt werden.

Die Löschgeschwindigkeitskonstante $k_q(NO_2)=(3,2 \pm 1)$ $x10^{-10}$ cm^3/s wird hier erstmals vorgestellt. Tereshchenko und Dodonova [104] haben Halbwertsdrucke $P_{1/2}$ für die Löschung von NO(B' $^2\Delta$) mit NO und anderen Gasen gemessen. Kennt man die Strahlungslebensdauer des B'-Zustandes kann man $k_q(M)$ berechnen. Nimmt man den Mittelwert von Brzozowski et al. [11] und dieser Arbeit für τ_0 mit 110 ns an, so erhält man $k_q(NO)= 5,8x10^{-10}$ cm^3/s in Übereinstimmung mit $k_q(NO_2)$ aus dieser Arbeit.

Die folgenden vier Banden können gemeinsam betrachtet werden, da sie sehr wahrscheinlich zur Schwingungsprogression des E $^2\Sigma^+ \rightarrow$ X $^2\Pi$ Übergangs gehören. Diese sog. γ'-Banden wurden in Emission von Zavelovich et al. [105] und Wilson et al. [106] beobachtet. Auf einen genaueren Vergleich mit diesen Arbeiten wird noch eingegangen, da auch in diesen Experimenten ArF-Laser als Lichtquelle eingesetzt wurden, um N_2O bzw. NOCl zu photolysieren. Die Strahlungslebensdauer von E $^2\Sigma^+$ (v'=0) wurde in der vorliegenden Arbeit zu $\tau_0 = 100 \pm 10$ ns bestimmt. Die gemessenen Löschgeschwindigkeitskonstanten $k_q(NO_2)$ liegen zwischen 2,4 und $5,7x10^{-10}$ cm^3/s; diese Werte kann man mit den Daten von Tereshchenko und Dodonova [104] bzw. Zavelovich et al. [105] vergleichen. Mit τ_0 = 100 ns ergibt sich $k_q(NO) = 3x10^{-10}$ cm^3/s [104] bzw. $k_q(N_2O) = (1,5 \pm 0,4)x10^{-10}$ cm^3/s [105].
Eine Messung mit Ar als Zusatzgas wurde in dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt; der Wert $k_q(Ar) = (1,8 \pm 0,6)x10^{-10}$ cm^3/s (Fehler: $\pm 3\sigma$) kann mit Zavelovich et al. [105] ($0,66x10^{-10} cm^3/s$) und Tereshchenko und Dodonova [104] ($0,3x10^{-10} cm^3/s$) verglichen werden. Eine Erklärung für den deutlich höheren Wert in dieser Arbeit kann derzeit nicht gegeben werden, da weitere Experimente mit Ar und anderen Löschgasen nötig sind.
Für die Strahlungslebensdauer von E $^2\Sigma^+$ (v'=0) wurde in der Literatur kein Wert gefunden. Schätzungen [105,106] geben $\tau_0 \approx$ 20-30 ns an, also nur wenig größer als die Lebensdauer des D $^2\Sigma^+$-Rydberg-Zustands [101,102,107-111].

Zavelovich et al. [105] bestimmen das Verhältnis der Übergangsmomente $r=M^2(D \rightarrow X)/M^2(E \rightarrow X)= 4 \pm 0,5$ aus ihren Spektren. Daraus folgt, daß die Lebensdauer des E-Zustandes wegen der geringeren Übergangswahrscheinlichkeit größer sein sollte als die des D-Zustandes. Eine grobe Abschätzung ergibt für das Verhältnis der Lebensdauern $\tau_O(E)/\tau_O(D) \approx$ 3-4. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit gemessenen Lebensdauer für $E\ ^2\Sigma^+$ (τ_O=100 $\pm$ 10 ns) und den Literaturwerten für $D\ ^2\Sigma^+$ 101,102,107-111 (τ_O=20 ns). Die (0,3)-Bande bei 181 nm wird durch die (1,0)-Bande des Übergangs $D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ überlagert. Spektren mit höherer Auflösung deuten zwei Peaks bei 180,3 und 181,0 nm an. Lebensdauermessungen zeigen ein biexponentielles Verhalten mit einer kurzlebigen Komponente τ < 30 ns, die der D → X-Emission zugeordnet werden kann, und einer langlebigen Komponente, die vermutlich von NO $E\ ^2\Sigma^+$ stammt. Die Strahlungslebensdauer (τ_O= 140 ns) erscheint im Vergleich zu den Messungen bei 175,2 nm 169,7 nm und 164,4 nm zu groß. Auch die Löschgeschwindigkeitskonstante ist deutlich größer ($k_q(NO_2) = 9 \times 10^{-10} cm^3/s$). Es ist nicht klar, ob diese Effekte auf unsaubere Meßbedingungen zurückzuführen sind, die durch die spektrale Überlagerung von zwei Banden zustande kommen. Möglicherweise stammt die Emission von einem anderen Zustand als $E\ ^2\Sigma^+$. Die Löschgeschwindigkeitskonstante für die kurzlebige Komponente $D\ ^2\Sigma^+$ (v'=1) konnte nicht bestimmt werden.

Die Bande bei 187,0 nm zeigt in höherer Auflösung ebenfalls ein Doppelmaximum, das in diesem Falle sehr wahrscheinlich durch Überlagerung von $D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,0) und (1,1) zustande kommt, denn bei den Lebensdauermessungen konnte keine langlebige Komponente mehr nachgewiesen werden.
Die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzintensität dieser Bande zeigt Abb. IV.5. Man erkennt den steilen, linearen Anstieg der Intensität mit dem NO_2-Druck. Das Maximum liegt bei ca. 1 Torr NO_2. Bei höheren Drücken fällt die Intensität wegen der Fluoreszenzlöschung und der Vorabsorption wieder ab.

Die Kurvenform deutet darauf hin, daß die Fluoreszenzemission durch die Photolyse von NO_2 gebildet wird. Die schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnte Möglichkeit der N_2O_4-Photolyse kann mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Da der Dissoziationsgrad α des N_2O_4/NO_2-Gleichgewichts, und damit der N_2O_4-Anteil sich nicht linear mit dem Gesamtdruck ändert, müßte die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzintensität bei niedrigen Drücken anders verlaufen , wenn der N_2O_4-Anteil bei der Photolyse eine Rolle spielt.

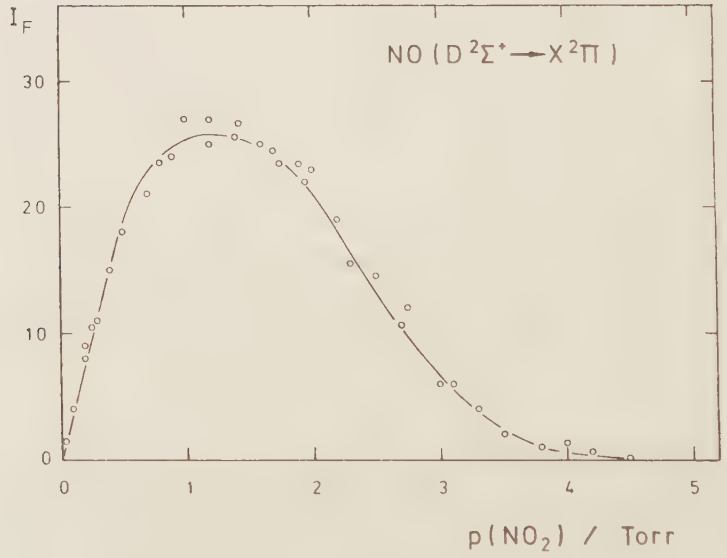


Abbildung IV.5 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der Vakuum-UV-Bande bei 187 nm vom NO_2-Druck.

Die D → X-Emission (ε-Banden) setzen sich im Spektrum bis in den UV-Bereich fort; die Bande bei 193,7 nm entsteht durch Überlagerung von Laserstreulicht (193,3 nm) und D → X (0,1) bei 194,5 nm. Daher sind Lebensdauer und Geschwindigkeitskonstante nicht zu ermitteln.
Da die Quantenausbeute des verwendeten Vakuum-UV-Photomultipliers oberhalb von 190 nm drastisch abfällt, wurde der UV-Bereich mit einer anderen, besser geeigneten Photomultiplier-Gitter Kombination untersucht (s. experimenteller Teil).
Ein Spektrum des UV-Bereichs von 185 -330 nm zeigt Abb. IV.6. Deutlich ist die (v'=0)-Progression der D → X-Emission zu erkennen, die ab 225 nm von den Banden des $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$-Übergangs (γ-Banden) überlagert wird. Die (0,1)-Bande wird durch das Laserstreulicht überlagert. Bei 308 nm wird die $OH(A\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi)$-Emission beobachtet, die vermutlich aus einer HNO_3-Verunreinigung im verwendeten NO_2 stammt.

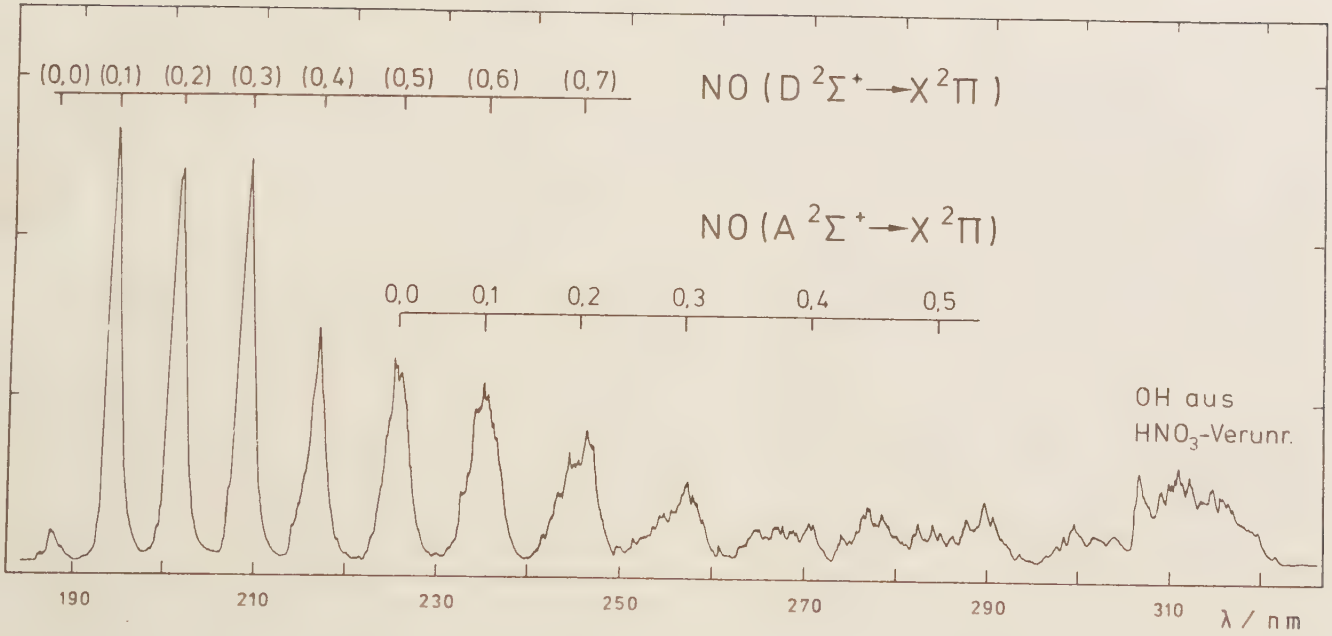

(0,0) (0,1) (0,2) (0,3) (0,4) (0,5) (0,6) (0,7)
NO (D $^2\Sigma^+ \rightarrow X\,^2\Pi$)
NO (A $^2\Sigma^+ \rightarrow X\,^2\Pi$)
0,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5
OH aus
HNO_3-Verunr.
190 210 230 250 270 290 310
λ / nm

Abbildung IV.6 : Spektrum der NO-Emissionen im UV-Bereich (185-330 nm), 0,85 nm Auflösung, nicht korrigiert für die spektrale Empfindlichkeit der Nachweisanordnung.

Die UV-Banden wurden den gleichen Untersuchungen unterzogen, wie die Vakuum-UV-Banden. Abb. IV.7 zeigt ein Beispiel für die Lebensdauermessungen in Abhängigkeit vom NO_2-Druck. Abb. IV.8 zeigt exemplarisch die quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität.

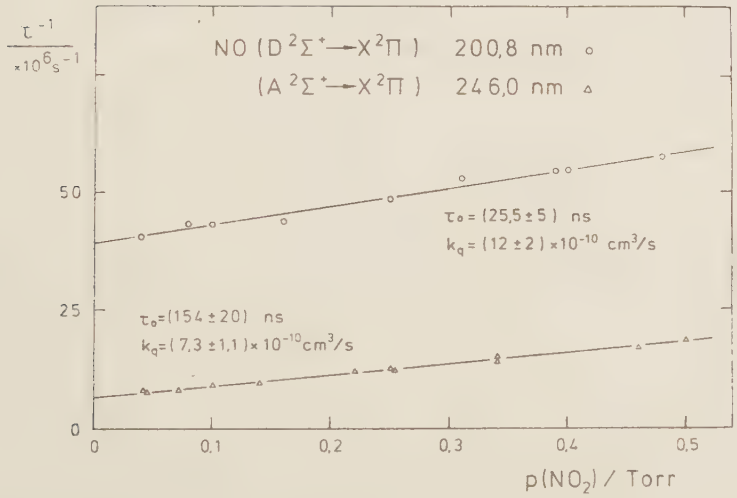


Abbildung IV.7 : Reziproke Lebensdauer τ^{-1} in Abhängigkeit vom NO_2-Druck für die UV-Emissionen von NO bei 200,8 nm (o) und 246 nm (Δ).

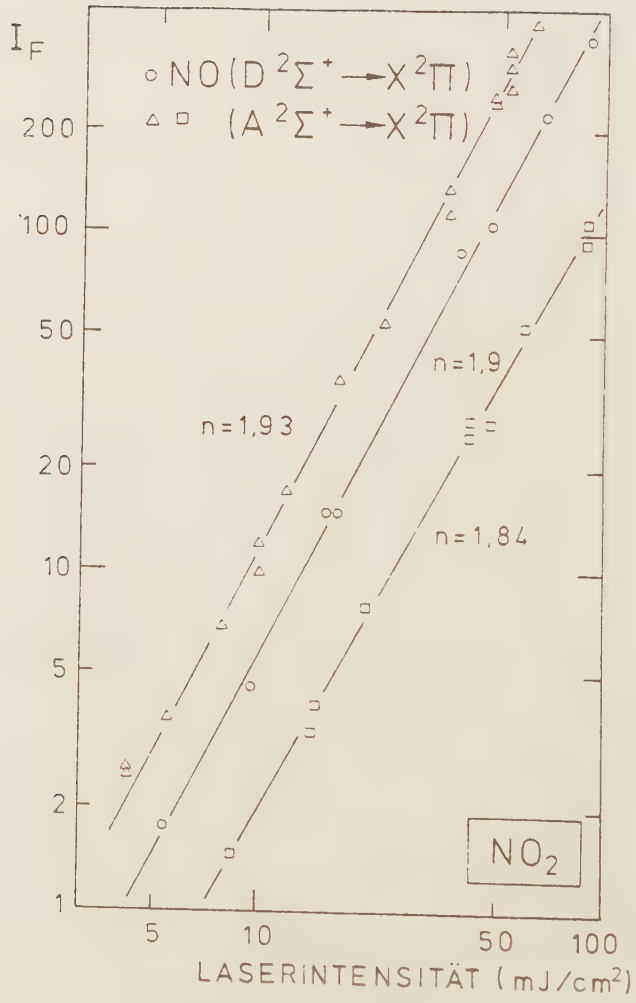


Abbildung IV.8 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität für einige UV-Banden (○ 216,5 nm, △ 234,5 nm, □ 257,5 nm).

Tabelle IV.3 zeigt, daß auch die UV-Emissionen durch Absorption von zwei ArF-Laserphotonen erzeugt werden (letzte Spalte).
Sieht man von der OH-Emission aus der HNO_3-Verunreinigung ab (Daten s. letzte Zeile d. Tabelle IV.3), so stammen die beobachteten NO-Emissionen von den Rydberg-Zuständen $D\ ^2\Sigma^+$ und $A\ ^2\Sigma^+$.
Da die Schwingungsprogressionen aus v'=0 und v'=1 für die ε-Banden praktisch zusammenfallen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß $D^2\Sigma^+$(v'=1) zum Teil zur UV-Emission beiträgt.

Tabelle IV.3 : Gemessene Daten bezüglich der UV-Emissionen und mögliche Identifizierung.

λ/nm	Übergang (v',v'')	Lebensdauer τ_0/ns	$k_q(NO_2)$ x10^{-10}cm^3/s	Laserphot. n
200,8	$D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,2) $D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (1,3)	* 25,5 ± 5	12 ± 2,0	1,95
208,4	$D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,3) $D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (1,4)	* 26,7 ± 5	14,5 ± 2,2	1,95
216,5	$D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,4) $D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (1,5)	≈ 20	-	1,9
225	$D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,5) $D\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (1,6) $A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,0)	100 ± 20	10 ± 2,0	1,9
234,5	$A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,1)	150 ± 20	14 ± 2,0	1,95
246	$A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,2)	154 ± 20	7,3 ± 1,1	2,0
257	$A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,3)	160 ± 20	7,6 ± 1,2	1,85
(310	OH($A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$) (Verunreinigung)	680 ± 40	4,2 ± 1,3	2,0)

Anmerkung: Fehlergrenze ± 3σ

$I_{fl} \sim I^n_{Laser}$, n = Zahl der benötigten Laserphotonen

* mit 2 ns Zeitauflösung gemessen

Für die Lebensdauermessungen der beiden kurzwelligen UV-Emissionen von $D\ ^2\Sigma^+$ (200,8 und 208,4 nm) stand ein Transientenrecorder mit besserer Zeitauflösung (Biomation 6500, 2 ns pro Kanal) kurzzeitig zur Verfügung. Die Genauigkeit der Meßdaten ist daher größer als mit dem normalerweise verwendeten Transientenrecorder (10 ns pro Kanal). Es war auch möglich, Löschgeschwindigkeitskonstanten für NO_2 zu bestimmen.

Es ist wahrscheinlich, daß in der vorliegenden Arbeit Emissionen von v'=0 und v'=1 des D-Zustands sich überlagern, so daß die gemessene Lebensdauer keinem Vibrationsniveau allein zugeordnet werden kann; für die Löschgeschwindigkeitskonstante gilt das gleiche. Die gemessene Strahlungslebensdauer ($\tau_0 = 26 \pm 5$ ns) ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten von Brzozowski et al. [102] (24,6 ns für v'=0 und 25,8 ns für v'=1). Andere Arbeiten berichten zum Teil kürzere Lebensdauern, so Benoist d' Azy et al. [107] (19 $\pm$ 1 ns für v'=0 und 16,5 $\pm$ 1 ns für v'=1), Smith und Read [108] (16,1 $\pm$ 0,7 ns für v'=0 und 15,0 $\pm$ 0,6 ns für v'=1), Hikida et al. [109] (17,5 ns für v'=0), Hesser [110] (20,7 ns für v'=0,1) und Lahmani et al. [111] (16 ns für v'=0).
Es kann daher vermutet werden, daß die Zeitauflösung von zwei Nano-Sekunden nicht ausreicht, um die Lebensdauer exakt zu bestimmen, zumal Brzozowski et al. [102] eine ähnliche Technik (zeitaufgelöste Spektroskopie) verwendet haben.

Die Geschwindigkeitskonstante $k_q(NO_2)$ für Löschung von NO ($D\ ^2\Sigma^+$ v'=0,1) durch NO_2 beträgt $k_q(NO_2) = (13 \pm 3) \times 10^{-10}$ cm^3/s als Mittelwert aus beiden Messungen. Dafür gibt es in der Literatur keine direkten Vergleichswerte. Die Geschwindigkeitskonstante für Selbstlöschung $k_q(NO)$ wurde jedoch mehrfach bestimmt, und soll hier zu Vergleichszwecken diskutiert werden. Callear et al. [112] geben $35 \times 10^{-10} cm^3/s$ an, Benoist d' Azy et al. [107] finden den deutlich niedrigeren Wert von $(8 \pm 1) \cdot 10^{-10} cm^3/s$.
In guter Übereinstimmung dazu messen Hikida et al. [109] $10 \times 10^{-10} cm^3/s$.

Asscher und Haas [113,114] geben einen noch niedrigeren Wert von $(3,14 \pm 0,28)\times10^{-10}cm^3/s$ an, der jedoch im Rahmen der Erfahrungen zu klein zu sein scheint, da die Autoren experimentell Halbwertsdrucke bestimmen und mit Hilfe der von ihnen zu groß angenommenen Strahlungslebensdauer k_q nach

$$k_q = (P_{1/2} \cdot \tau_0)^{-1} \qquad \text{(IV.19)}$$

berechnen. Die von Asscher und Haas [113,114] benutzte Strahlungslebensdauer von 25,7 ns erscheint mindestens 20% zu hoch, so daß $k_q(NO)$ größer sein müßte (ca. $4\times10^{-10}cm^3/s$).

Es ist auffallend, daß die Löschung durch NO_2 effektiver zu sein scheint, als die Löschung durch NO selbst, wo ein Energietransfer resonant erfolgen kann.
Zavelovich et al. [105] geben $k_q(N_2O)=1,5\times10^{-10}cm^3/s$ an.
Die Löschgeschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle IV.4 zusammengefaßt, wobei der Vollständigkeit halber auch Messungen mit N_2 bzw. Ar als Zusatzgas zum Vergleich aufgeführt sind. Es wäre sicherlich lohnend durch zusätzliche Messungen an $NO(D\ ^2\Sigma^+)$ die weite Spanne der Resultate von verschiedenen Gruppen einzuengen. Dazu bietet sich das Photolyseexperiment mit dem ArF-Laser an.

Tabelle IV.4 : Geschwindigkeitskonstanten $k_q(M)$ für die Löschung von NO($D\ ^2\Sigma^+$, v'=0 und v'=1) durch Zusatzgase M.

M =	$k_q/x10^{-11}cm^3/s$	Literatur
NO	350	112
	100	109
	80 ± 10	107
	31,4 ± 2,8	113,114
NO_2	130 ± 30	diese Arbeit
N_2O	15	105
N_2	28	112
	18,3	91
	9,0	114
	4,6	115
	2,7	105
Ar	15	112
	9,6	91
	6,6	105

Der Peak bei 225 nm entsteht sehr wahrscheinlich durch eine Überlagerung von D → X (0,5) bzw. (1,6) und der (0,0)-Bande des Übergangs A $^2\Sigma^+ \rightarrow$ X $^2\Pi$ (Abb. IV.6).
Diese Vermutung wird durch die Lebensdauermessung bestätigt. Die gemessene Strahlungslebensdauer von 100 ns ist viel größer als für den D $^2\Sigma^+$-Zustand zuvor gemessen wurde; andererseits ist die Lebensdauer des A $^2\Sigma^+$-Zustands größer als 100 ns [102], so daß die Überlagerung von Banden hier zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führt.
Die gemessene Löschgeschwindigkeitskonstante kann ebenfalls nicht eindeutig dem A $^2\Sigma^+$ oder D $^2\Sigma^+$-Zustand zugeordnet werden.
Die folgenden drei Banden bei 234,5 nm, 246 nm und 257 nm werden dem A → X-Übergang (γ-Banden) zugeordnet und gehören zur (0,v'')-Progression. Die in der vorliegenden Arbeit gemessene Lebensdauer ist mit $\tau_0 = 155 \pm 20$ ns für die drei Banden recht einheitlich. Es scheint jedoch eine Beeinträchtigung der drei Peaks durch kurzlebige Komponenten (vermutlich weitere ε-Banden) zu geben, denn die Strahlungslebensdauer des A $^2\Sigma^+$ (v'=0)-Zustands wird in der Literatur mit 175–215 ns angegeben [31,102,107–110,116].
Eine Zusammenstellung zeigt Tabelle IV.5.

Tabelle IV.5 : Strahlungslebensdauern für NO(A $^2\Sigma^+$).

A $^2\Sigma^+$	v'=0	1	2	3	4 *
Hesser [110]	215	--	--	--	--
Weinstock et al. [116]	--	180	--	--	--
Erman [31]	200	195	190	--	--
Brzozowski et al. [102]	205 ± 10	200	195	207 ± 10	130 ± 10
Benoist d' Azy et al. [107]	175 ± 10	175 ± 10	175 ± 10	175 ± 10	--
Smith, Read [108]	187 ± 6	187 ± 5	177 ± 5	165 ± 7	--
Hikida et al. [109]	--	--	--	--	118 ± 15

* Lebensdauer wegen Prädissoziation kürzer

Die Löschgeschwindigkeitskonstanten für 246 nm und 257 nm stimmen gut überein. Der in dieser Arbeit gefundene Wert beträgt $k_q(NO_2)=(7,5 \pm 1,2)\times10^{-10}cm^3/s$, während der Wert für 234,5 nm praktisch doppelt so groß ist. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich auf Anteile der ε-Banden zurückzuführen.

Der Vergleich mit den Literaturdaten ist nicht möglich, da bisher keine Werte für $k_q(NO_2)$ für den $A\ ^2\Sigma^+$-Zustand veröffentlicht worden sind.
Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für Selbstlöschung $k_q(NO)$ liegen etwa 4-5 mal niedriger als $k_q(NO_2)$ aus dieser Arbeit. Eine Zusammenstellung gibt Tabelle IV.6.

Tabelle IV.6 : Geschwindigkeitskonstanten $k_q(M)$ für die Löschung von $A\ ^2\Sigma^+$, v'=0 durch Zusatzgase M.

M =	k_q = /$\times10^{-11}cm^3/s$	Literatur
NO	24,6	1
	6,6 - 15,3	91
	15 ± 1	117, 118
	17 ± 1	107
	19,6	119
	19 ± 1	113, 114
NO_2	75 ± 12	diese Arbeit
N_2	≤ 0,01	114
	0,016	91
	0,01	1
Ar	≤ 0,01	91

Bevor weitere Merkmale des UV-Spektrums behandelt werden, soll kurz auf den Löschmechanismus der angeregten NO-Zustände eingegangen werden. Da in dieser Arbeit neben dem B' $^2\Delta$-Valenz-Zustand die Rydberg-Zustände N $^2\Delta$, E $^2\Sigma^+$, D $^2\Sigma^+$ und A $^2\Sigma^+$ in Emission beobachtet wurden, sollen die möglichen Löschprozesse diskutiert werden. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Löschung der Rydberg-Zustände durch NO_2 liegen durchweg über der gaskinetischen Geschwindigkeitskonstante (etwa $2{,}5 \times 10^{-10}$ cm^3/s), zum Teil sogar 3-5 mal höher. Diese hohen Werte lassen sich durch die folgenden Energieübertragungsmechanismen erklären [115]:

a) Resonanter Dipol-Dipol-Energietransfer,
b) Nicht resonanter Dipol-Dipol oder Dipol-induzierter Dipol-Energietransfer,
c) Energieübertragung mit ionischen Zwischenstufen ("charge transfer"),
d) stoßinduzierte Prädissoziation.

Man kann annehmen, daß der Mechanismus der Fluoreszenzlöschung für alle Rydberg-Zustände gleich ist. Die genannten Möglichkeiten a)- d) sollen daraufhin besprochen werden.

Die stoßinduzierte Prädissoziation (d) ist nur für Zustände oberhalb der Dissoziationsgrenze möglich, also für alle Rydberg-Zustände außer A $^2\Sigma^+$(v'=0-3).
Gut bekannt ist sie für den C $^2\Pi$-Zustand [102,107]. Die Zustände A $^2\Sigma^+$(v'=4) und D $^2\Sigma^+$(v'=0) zeigen nur eine sehr geringe Prädissoziation [109]. Die höheren Zustände E $^2\Sigma^+$ und N $^2\Delta$ sind noch nicht näher untersucht worden, so daß stoßinduzierte Prädissoziation als wirksamer Löschmechanismus nicht ausgeschlossen werden kann.

Eine elektronische Löschung in den C $^2\Pi$-Zustand, der sehr rasch prädissoziiert, könnte ebenfalls die beobachteten Löschgeschwindigkeitskonstanten erklären:

$$NO^*(D, E, N) + NO_2 \rightarrow NO(C\ ^2\Pi) + NO_2 \qquad (IV.20)$$

$$NO\ (C\ ^2\Pi) \rightarrow N(^4S) + O(^3P) \qquad (IV.21)$$

Dieser Mechanismus ist für den A $^2\Sigma^+$-Zustand jedoch nicht anwendbar, da er energetisch unter dem C-Zustand liegt.

Die resonante Energieübertragung (a) kann als Modell für die NO-Selbstlöschung angenommen werden, aber für andere Gase M ist der Prozeß mit großer Wahrscheinlichkeit nicht für die Löschung der NO-Rydberg-Zustände verantwortlich, wie entsprechende Experimente gezeigt haben [114]. In gleicher Weise unwahrscheinlich ist Mechanismus (b). Obwohl in Einzelfällen gute Übereinstimmung der gemessenen und vorausberechneten Geschwindigkeitskonstanten gefunden wurde, konnte eine generelle Gültigkeit des Modells (b) nicht postuliert werden [114].
Der als letzte Möglichkeit verbleibende Mechanismus (c) verläuft über ionische Zwischenstufen. Das Rydbergelektron des NO^*-Moleküls geht bei einem bestimmten Abstand R zwischen NO^* und Löschpartner M auf diesen über. Die ionischen Produkte NO^{*+} und M^- rekombinieren, wobei NO die Überschußenergie abgibt [114]:

$$NO^* + M \rightarrow NO^{*+} + M^- \qquad \text{(IV.22)}$$

$$NO^{*+} + M^- \rightarrow NO + M \qquad \text{(IV.23)}\,.$$

Dazu ist es notwendig, daß sich die kovalente Potentialkurve mit der ionischen, anziehenden Potentialkurve kreuzt. Aus dem charakteristischen Abstand R des Kreuzungspunktes lassen sich Geschwindigkeitskonstanten $k_q(M)$ bzw. Löschquerschnitte σ_M berechnen, wenn man bestimmte Funktionen für das ionische und kovalente Potential annimmt. Zusätzliche Parameter des Modells [114,115] sind die Ionisierungsenergie des angeregten NO-Zustands und die Elektronenaffinität des Löschgases M.
Haas und Asscher [114] haben für die NO-Zustände A $^2\Sigma^+(v'=0)$ und D $^2\Sigma^+(v'=0)$ und M=NO, O_2, N_2, SO_2, $CHCl_3$ und CCl_4 die zugehörigen σ_M-Werte berechnet und mit den experimentell ermittelten Löschquerschnitten verglichen. Mit Ausnahme von $M=SO_2$ stimmen die berechneten und experimentellen Werte besser als einen Faktor zwei überein.

Das Modell wurde in dieser Arbeit auf M = NO_2 angewandt und die entsprechenden $k_q(NO_2)$-Werte berechnet. Einen Vergleich für NO und NO_2 zeigt Tabelle IV.7.

Tabelle IV.7 : Vergleich der berechneten und experimentellen Löschgeschwindigkeitskonstanten $k_q(M)$ nach dem "charge-transfer"-Modell [114].

$k_q(M) \times 10^{10}$ cm^3/s

M =	A $^2\Sigma^+(v'=0)$		D $^2\Sigma^+(v'=0)$	
	berechnet	exp.*	berechnet	exp.*
NO	2,2	1,9	4,0	3,1
NO_2	6,0	7,5 ± 1,0	15,0	13,0 ± 3,0

* $k_q(M)$ - Werte für NO nach Haas und Asscher [114]
für NO_2 diese Arbeit

Die Übereinstimmung ist als sehr gut zu bezeichnen, wenn man berücksichtigt, welche vereinfachenden Annahmen dem Modell zugrunde liegen. Man sieht auch, daß die Geschwindigkeitskonstante für Selbstlöschung, $k_q(NO)$, durch das "charge-transfer"-Modell sehr gut beschrieben wird, d.h. die resonante Energieübertragung nach Mechanismus (a) spielt für die Selbstlöschung der genannten Rydberg-Zustände keine wesentliche Rolle.
Von den vorgestellten vier Löschmechanismen für die NO-Rydberg-Zustände scheint das Energieübertragungsmodell mit ionischen Zwischenstufen (c) am besten die experimentellen Ergebnisse zu erklären, und man kann annehmen, daß die Löschung der NO-Rydberg-Zustände über einen "charge-transfer"-Mechanismus verläuft.

Da das Spektrum bei Wellenlängen größer als 260 nm keine ausgeprägte Struktur mehr zeigt, wurde auf eine weitere Identifizierung der Banden verzichtet, zumal Überlagerungen durch weitere Emissionen wie z.B. $B\ ^2\Pi \rightarrow X\ ^2\Pi$ oder $C\ ^2\Pi \rightarrow X\ ^2\Pi$ nicht auszuschließen sind. Diese Emissionen entstehen sehr wahrscheinlich durch Sekundärreaktionen aus hochangeregten Zuständen durch Stoß oder Strahlung:

$$NO^* + NO_2 \rightarrow NO(C,B\ ^2\Pi) + NO_2 \qquad (IV.23)$$

$$NO^* \rightarrow NO(C,B\ ^2\Pi) + h\nu_{fl} \qquad (IV.24)$$

$$NO(B\ ^2\Pi) \rightarrow NO(X\ ^2\Pi) + h\nu_{fl}(\beta\text{-Banden}) \qquad (IV.25)$$

$$NO(C\ ^2\Pi) \rightarrow NO(X\ ^2\Pi) + h\nu_{fl}(\delta\text{-Banden}) \qquad (IV.26)$$

Die bekannte OH-Emission ($A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$) bei 308 nm [1,39], die sehr wahrscheinlich aus der HNO_3-Verunreinigung stammt, wurde untersucht, da die Strahlungslebensdauer von OH $A\ ^2\Sigma^+$ mehrfach bestimmt wurde und daher zur Überprüfung der experimentellen Anordnung dienen kann. Die in dieser Arbeit gemessene Strahlungslebensdauer von OH $A\ ^2\Sigma^+(v'=0)$ beträgt $\tau_0 = 680 \pm 40$ ns in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Huber und Herzberg [39] (693 ± 20 ns), Dimpfl und Kinsey [120] (686 ± 20 ns) und German [121] (688 ± 21 ns). Die Fehlergrenzen betragen jeweils ± 3σ. Andere Autoren finden höhere Werte wie Hsu und Smith [122] (746 ns), Schofield [123] (760 ns), Brzozowski et al. [124] (760 ± 20 ns) und Erman [31] (740 ns). In zwei neueren Arbeiten von McDermid und Laudenslager [125] und Selzer und Wang [126] werden 721 ± 14 bzw. 714 ns angegeben; diese Werte liegen praktisch in der Mitte zwischen den beiden erstgenannten Gruppen. Die Abweichung zu dem Wert dieser Arbeit beträgt weniger als 6% und zeigt, daß mit der verwendeten experimentellen Anordnung Lebensdauern auf besser als 10% genau bestimmt werden können. An dieser Stelle soll nicht darauf eingegangen werden, daß die Lebensdauer des $A\ ^2\Sigma^+$-Zustands vom Rotationsniveau abhängt [121,124], da bei der spektralen Bandbreite in dieser Arbeit keine einzelnen Rotationslinien untersucht wurden, sondern eine

Mittelung über viele Rotationsniveaus erfolgt ist. Ebenso soll außer acht gelassen werden, daß die Lebensdauer der Rotationsniveaus durch Prädissoziation ab etwa N'=23 rasch abnimmt [123], da die Emissionen aus den prädissoziierten Niveaus außerhalb der verwendeten spektralen Bandbreite bei der Lebensdauermessung gelegen haben.

Die Löschgeschwindigkeitskonstante für $OH^* A\ ^2\Sigma^+(v'=0)$ wurde in dieser Arbeit bestimmt und beträgt $k_q(NO_2)=(4,2 \pm 1,3)\times10^{-10}cm^3/s$. Ein Vergleichswert von German [121], $k_q(NO_2)=(3,5 \pm 0,3)\times10^{-10}cm^3/s$, stimmt damit sehr gut überein. Der von Schofield [123] zitierte Wert liegt etwas tiefer, $(2,76 \pm 1,05)\times10^{-10}cm^3/s$, bleibt aber im Rahmen der Fehlergrenzen noch vergleichbar.

Oberhalb von ca.325 nm wurden keine UV-Banden mehr nachgewiesen.

Im sichtbaren und infraroten Bereich wurde ein gekühlter Photomultiplier verwendet (s. experimenteller Teil). Ein Beispiel für die beobachteten Spektren zeigt Abb. IV.9 für den Bereich von 560-640 nm.

Die Spektren zeigen a) eine breite, kontinuierlich aussehende Emission von ca.400 nm bis zur Grenze der Nachweisempfindlichkeit bei etwa 850 nm, und b) mehrere Peaks die sich auf den Bereich 580-640 nm konzentrieren. Die Identifizierung ist relativ eindeutig. Das Kontinuum stammt sehr wahrscheinlich von angeregtem NO_2^*, das im beobachteten Bereich eine Fluoreszenz zeigt [1]. Da der ArF-Laser selbst kein angeregtes NO_2^* direkt produzieren kann, das lange genug lebt, um zu fluoreszieren, kann die Emission nur aus der HNO_3-Verunreinigung stammen. Wie die Experimente mit HNO_3 (Kap. IV.3) zeigen, produziert der ArF-Laser angeregtes NO_2^* in einem Ein-Photonen-Prozeß; darauf wird noch eingegangen.

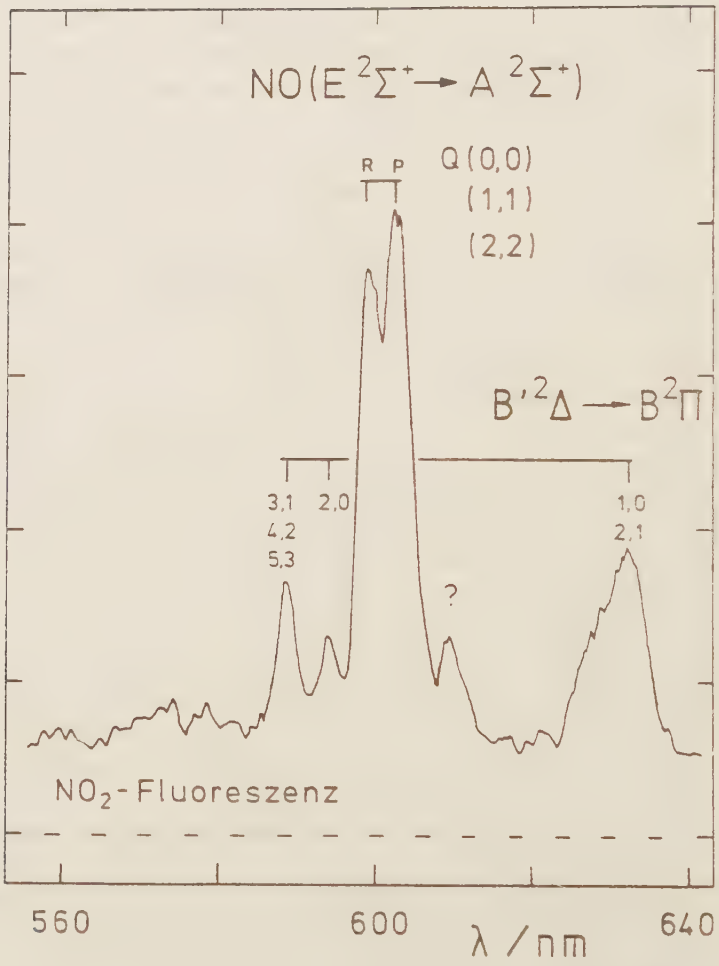


Abbildung IV.9 : Spektrum der NO-Emissionen im Bereich 560-640 nm; darunter NO_2^*-Fluoreszenz . Auflösung 0,85 nm; nicht korrigiert für die spektrale Empfindlichkeit der Anordnung.

Die Peaks zwischen 580 und 640 nm stammen von angeregten NO-Zuständen. Sie wurden den gleichen oberen Zuständen zugeordnet wie die Vakuum-UV-Banden, insbesondere E $^2\Sigma^+$ und B' $^2\Delta$. Die Emission von N $^2\Delta$ nach B $^2\Pi$ wird bei 452 nm (0,0-Bande) vermutet, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Eine Abschätzung für die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren[127] zeigt, daß die Übergänge zwischen dem 4d-Rydberg-Niveau N $^2\Delta$ und dem Valenz-Zustand B $^2\Pi$ nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzen ($q(0,0) \leq 10^{-4}$). Der Übergang N $^2\Delta \rightarrow$ A $^2\Sigma^+$ ist nicht erlaubt; die (0,0)-Bande des N $^2\Delta \rightarrow$ C $^2\Pi$ Übergangs bei 656 nm wird nicht beobachtet.

Eine Zusammenfassung der experimentellen Daten zeigt Tabelle IV.8.

Tabelle IV.8 : Gemessene Daten bezüglich der Emissionen im sichtbaren Bereich und mögliche Identifizierung.

λ/nm	Übergang (v',v'')	Lebensdauer τ_0/ns	$k_q(NO_2)$ x10^{-10}cm^3/s	Laserphot. n*
587	B' $^2\Delta \rightarrow$ B $^2\Pi$ (5,3) B' $^2\Delta \rightarrow$ B $^2\Pi$ (4,2) B' $^2\Delta \rightarrow$ B $^2\Pi$ (3,1)	--	--	1,1
594	B' $^2\Delta \rightarrow$ B $^2\Pi$ (2,0)	--	--	1,4
600	E $^2\Sigma^+ \rightarrow$ A $^2\Sigma^+$ (0,0) (1,1) (2,2)	95 ± 20	28 ± 7	1,7
609	?	--	--	1,5
632	B' $^2\Delta \rightarrow$ B $^2\Pi$ (1,0) B' $^2\Delta \rightarrow$ B $^2\Pi$ (2,1)	120 ± 20	5,6 ± 1,1	1,4
670	NO_2^*-Fluoreszenz (aus HNO_3-Verunrein.)	$\approx 10^4$	0,6 ± 0,33	1,0

-- nicht messbar, da durch starke E → A-Bande überlagert

Durch die Überlagerung von NO_2^*-Fluoreszenz (Ein-Photonenprozeß) und NO-Emissionen aus den angeregten Zuständen $B'\ ^2\Delta$ und $E\ ^2\Sigma^+$ (Zwei-Photonenabsorption) entstehen Komplikationen bei der Messung der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität. Die zweifach logarithmische Auftragung gibt keinen klaren Hinweis auf die Photonenzahl (Abb. IV.10). Der Wert in der letzten Spalte von Tabelle IV.8 ist als eine Näherung zu betrachten.

Es erscheint jedoch erlaubt, die Übereinstimmung mit den Vakuum-UV-Experimenten festzustellen, da außer für die reine NO_2^*-Fluoreszenz bei 670 nm n-Werte größer als 1 gefunden werden, d.h. mehr als ein Laserphoton wird zur Bildung der angeregten NO-Zustände absorbiert.
Die Kontrollmessung bei 670 nm, wo keine NO-Emission nachgewiesen wurde, zeigt, daß die NO_2^*-Fluoreszenz durch einen Ein-Photonenprozeß entsteht.

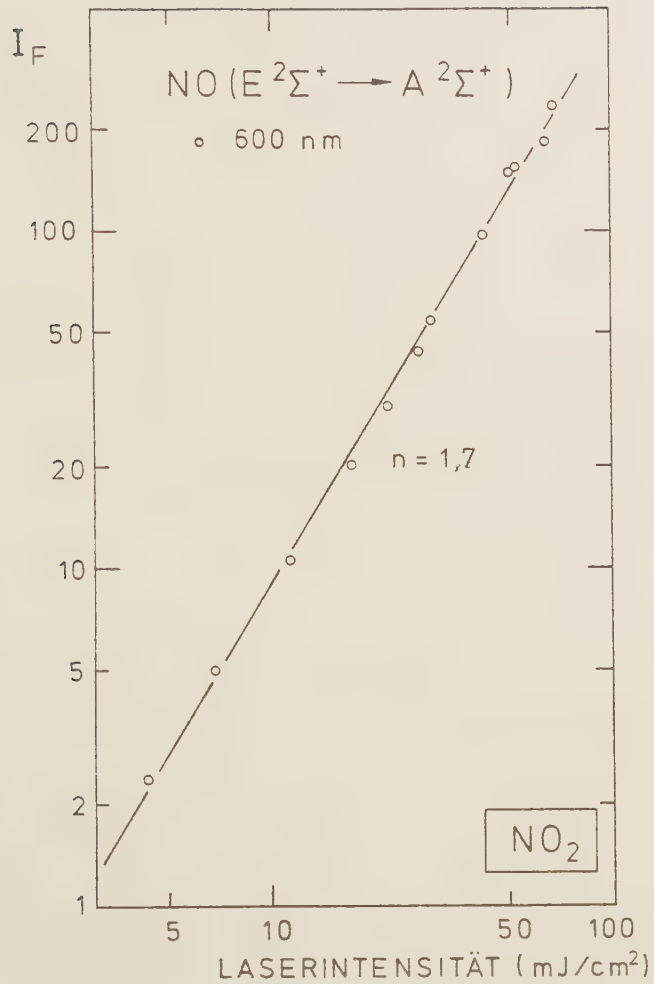


Abbildung IV.10 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von NO($E\,^2\Sigma^+$) von der Laserintensität, gemessen bei 600 nm.

Die Peaks bei 587 nm und 594 nm wurden als Mitglieder der Ogawa-1-Banden ($B'\ ^2\Delta \rightarrow B\ ^2\Pi$) identifiziert. Dieser Valenz-Valenzübergang wurde von Huber [128] beschrieben und analysiert. Lebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten konnten nicht gemessen werden, da das darunterliegende Kontinuum und die Nähe der starken E → A-Emission keine definierten Meßbedingungen zuließen.
Die Vibrationsniveaus $v' \geq 2$ des $B'\ ^2\Delta$-Zustands sollten eine entsprechende Emission im Vakuum-UV-Bereich zum $X\ ^2\Pi$-Grundzustand zeigen. Doch wie die E → A-Emission im Sichtbaren sehr viel stärker auftritt als B' → B, so ist anzunehmen, daß im Vakuum-UV die E → X-Emissionen die B' → X Banden überdecken, so daß ein Nachweis nicht möglich ist. Die (2,0)-Bande von B' → X bei 160,5 nm liegt außerhalb der E → X-Banden und wird beobachtet. Vielleicht sind auch die niedrigen Franck-Condon-Faktoren [127] mit ein Grund, weshalb die entsprechenden Vakuum-UV-Emissionen von $v' \geq 2$ des $B'\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi$- Übergangs nicht beobachtet wurden.

Die starke Bande um 600 nm gehört zweifelsfrei zum Übergang $E\ ^2\Sigma^+ \rightarrow A\ ^2\Sigma^+$ von NO (Feast-2-Banden). Da es sich um einen Rydberg-Rydberg-Übergang handelt, besitzen die Banden mit v'=v'' Franck-Condon-Faktoren sehr nahe bei 1 [127]. Das Doppelmaximum deutet auf den starken R- und P-Zweig der Emission hin. Es ist zu erwarten, daß hauptsächlich die (0,0)-Bande beobachtet wird, wie auch die entsprechende Vakuum-UV-Emission von v'=0 beobachtet wurde. Doch könnten die (1,1)- und (2,2)-Bande darunterliegen, da sie in den gleichen Wellenlängenbereich fallen. Höhere Schwingungsniveaus als v'=2 sind wahrscheinlich prädissoziert [129].
Die Messung der $E\ ^2\Sigma^+$ -Lebensdauer auf der E → A-Bande wurde durch zwei Effekte gestört:

a) eine kurzlebige Komponente ($\leq$ 20 ns), vermutlich von prädissoziierten Schwingungsniveaus bei NO_2-Drücken unter 60 mTorr, und
b) kein einfach-exponentielles Verhalten bei NO_2-Drücken über 200 mTorr durch die störende NO_2^*-Fluoreszenz.

Die Lebensdauer von $E\,^2\Sigma^+(v'=0-2)$ wurde durch entsprechende Korrekturen ermittelt, die Strahlungslebensdauer beträgt dann $\tau_0 = 95 \pm 20$ ns (Abb. IV.11) in guter Übereinstimmung mit dem Meßwert für die E → X-Emission.
Die Geschwindigkeitskonstante $k_q = 28 \times 10^{-10} cm^3/s$ ist sehr viel größer als der entsprechende Wert aus den Messungen im Vakuum-UV ($4 \times 10^{-10} cm^3/s$). Dies könnte auf die genannten Störungen zurückzuführen sein.

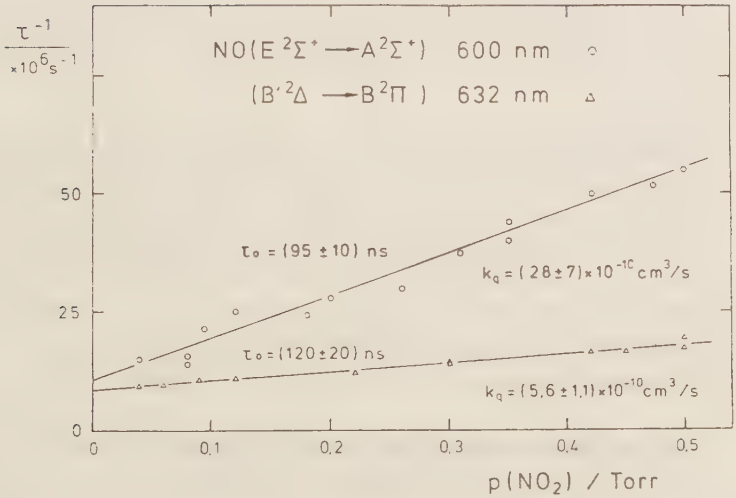


Abbildung IV.11 : Reziproke Lebensdauer τ^{-1} in Abhängigkeit vom NO_2-Druck für die Emissionsbanden bei 600 nm (o) und 632 nm (Δ).

Die schwache Emission bei 609 nm konnte nicht zugeordnet werden. Keine bekannte Emission aus hochangeregten NO-Zuständen stimmt mit der beobachteten Wellenlänge überein. Die starke E → A-Bande in der direkten Nachbarschaft macht Lebensdauermessungen sehr unzuverlässig, so daß weitere Informationen nicht zugänglich waren.
Man kann nur vermuten, daß der emittierende Zustand durch einen Zwei-Photonenprozeß gebildet wird (letzte Spalte von Tabelle IV.8). Da außer NO kein anderer Emitter in Frage kommt, handelt es sich vermutlich um einen bislang noch nicht erforschten NO-Zustand aus der Reihe der zahlreichen Rydbergniveaus.
Die Bande bei 632 nm gehört zum (1,0) bzw. (2,1)-Übergang von $B'\ ^2\Delta \rightarrow B\ ^2\Pi$ 128).
Die Strahlungslebensdauer stimmt mit der Messung im Vakuum-UV im Rahmen der Fehlergrenzen ($\pm 3\sigma$) gut überein (Abb.IV.11). Die Löschgeschwindigkeitskonstante ist mit $5{,}6\times10^{-10}cm^3/s$ etwas größer als der im Vakuum-UV ermittelte Wert ($3{,}2\times10^{-10}cm^3/s$).
Die gemessene Lebensdauer und die Löschgeschwindigkeitskonstante der NO_2^*-Fluoreszenz dürfen als nicht sehr exakt angesehen werden. Wie von Okabe [1] beschrieben, besitzt die NO_2^*-Fluoreszenz keine einheitliche Lebensdauer, bzw. hängt die Lebensdauer stark von der beobachteten Wellenlänge und der Bandbreite des Nachweises ab. Offensichtlich emittieren mehrere angeregte NO_2^*-Zustände mit unterschiedlichen Lebensdauern dieses Kontinuum.

Weitere NO-Banden konnten im sichtbaren und nahen infraroten Bereich nicht nachgewiesen werden.

IV.2. NO_2 - Diskussion

Photolysiert man NO_2 mit dem Licht des ArF-Lasers, so werden die angeregten NO-Rydberg-Zustände A $^2\Sigma^+$, D $^2\Sigma^+$, E $^2\Sigma^+$ und N $^2\Delta$ und der B' $^2\Delta$-Valenz-Zustand gebildet. Wie aus Tabelle IV.1 ersichtlich ist, erfordert die Bildung des niedrigsten angeregten Zustands A $^2\Sigma^+$ (Reaktion IV.4) bereits 8,6 eV, also mehr als ein Laserphoton (6,41 eV) besitzt. Es ist deshalb zu erwarten, daß alle angeregten NO-Zustände durch Absorption von mindestens zwei Laserphotonen entstehen.
Dies wird durch das Experiment bestätigt; es kann jedoch nicht entschieden werden, ob nicht vielleicht ein Drei-Photonenprozeß vorliegt, bei dem sich ein Absorptionsschritt in der Sättigung befindet.
Aus den beobachteten Spektren kann auch nicht auf das Maß der Rotationsanregung in den einzelnen Banden geschlossen werden, da die Auflösung nicht ausreicht.

Legt man eine sequentielle Zwei-Photonenabsorption durch NO_2 zugrunde, kann man die Zahl der angeregten NO-Moleküle im Strahlengang des Lasers abschätzen, wie schon am Beispiel der Ammoniakphotolyse (Kap. III.2) gezeigt wurde:

$$[NO^*] = \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2 I_L^2 t_L [NO_2]}{K_{Prädiss.}} \exp(-t/\tau) \quad (IV.27).$$

Die Anfangskonzentration an NO^* für 0,1 Torr NO_2 errechnet sich dann mit der Laserpulsdauer t_L=15 ns, der Laserintensität $I_L = 3{,}3 \times 10^{24} h\nu/cm^2 s$, der geschätzten Prädissoziationsrate $K_{Prädiss} \approx 10^{12} s^{-1}$, und den Absorptionsquerschnitten für das erste und zweite Photon $\sigma_1 = 2{,}6 \times 10^{-19} cm^2$ 98,99) und $\sigma_2 = 10^{-18} cm^2$ (geschätzt) zu etwa 4×10^8 NO^*-Moleküle/cm^3 im Strahlengang des Lasers.
Von den primär gebildeten ca. 5×10^{13} NO_2^*-Molekülen/cm^3 kann nach dieser Abschätzung nur ein geringer Bruchteil ($\approx 10^{-5}$) vor der Dissoziation weiter angeregt werden.

Der Photolyseprozeß für NO_2 läßt sich wie folgt formulieren:

$$NO_2 + h\nu_L\ (193\ nm) \rightarrow NO_2^* \qquad (IV.28)$$

$$NO_2^* \rightarrow NO^{\ddagger}(X\ ^2\Pi, v'') + O \qquad (IV.29)$$

$$NO_2^* + h\nu_L\ (193\ nm) \rightarrow NO_2^{**} \qquad (IV.30)$$

$$NO_2^{**} \rightarrow NO^* + O \qquad (IV.31)$$

Die sequentielle Zwei-Photonenabsorption über einen dissoziierenden Zwischenzustand wird auch von Werner et al. [130] für die Photolyse von NOCl mit ArF- und KrF-Laser (248 nm) vorgeschlagen. Neben angeregten Rydberg-Zuständen aus dem Zwei-Photonenprozeß, beobachten sie stark schwingungsangeregte NO-Moleküle im Grundzustand (v=14), die durch einen Ein-Photonenprozeß entstehen. Sie schätzen ab, daß der Zwei-Photonenprozeß mindestens 100 mal unwahrscheinlicher sein muß, als der Ein-Photonenprozeß [130]. Dies stimmt mit der in dieser Arbeit abgeschätzten Größenordnung überein.

Eine Alternative zur sequentiellen Zwei-Photonenabsorption stellt die Weiteranregung von primär gebildeten NO-Molekülen im Grundzustand durch den gleichen Laserblitz (τ =15 ns) dar:

$$NO^{\ddagger}(X\ ^2\Pi, v'' > 0) + h\nu_L(193\ nm) \rightarrow NO^*(v') \qquad (IV.32)$$

Dabei absorbieren angeregte Schwingungsquanten in Resonanz das zweite Laserphoton und bilden angeregte NO-Zustände. Die maximal mögliche Vibrationsanregung von NO im Grundzustand beträgt 3,3 eV ($v'' \leq 15$), wenn $O(^3P)$-Atome gebildet werden. Falls $O(^1D)$-Atome entstehen, bleiben 1,3 eV($v'' \leq 5$) zur Anregung der NO-Schwingungsquanten übrig. Werner et al. [130] verfügen bei der ArF- bzw. KrF-Laserphotolyse von NOCl über maximal 4,8(bzw. 3,4) eV; damit können die Vibrationsniveaus $v'' \leq 24$ (≤ 15) erreicht werden. Die beobachtete Verteilung der gebildeten Vibrationsniveaus zeigt einen schmalen Peak um v'' =14 (v'' =8 für KrF-Photolyse) [130]

Die Halbwertsbreite der Peaks beträgt weniger als 0,7 eV oder weniger als fünf Schwingungsquanten [130]. Man erkennt, daß die Überschußenergie des ArF-Laserphotons nicht selektiv zur Schwingungsanregung des NO-Moleküls im Grundzustand verbraucht wird. Dies stimmt mit einer einfachen Modellrechnung überein, die Werner et al. [130] zur Beschreibung der Photodissoziation durchgeführt haben.

Photolysexperimente mit NO_2 bei 228,8 nm [1] haben gezeigt, daß angeregte $O(^1D)$-Atome mit einer Quantenausbeute von 40% gebildet werden. Man kann annehmen, daß die Quantenausbeute bei 193,3 nm sehr wahrscheinlich noch größer ist. Daraus folgt, daß sich die schwingungsangeregten NO-Moleküle im Grundzustand maximal im Niveau $v''=5$ befinden können.
Wendet man das von Werner et al. [130] vorgeschlagene Modell der NOCl-Photodissoziation auf NO_2 an, so ergibt sich, daß etwa die Hälfte der Überschußenergie des ArF-Laserphotons zur Vibrationsanregung von $NO(X\ ^2\Pi)$ führt.
Die Folgerung aus dieser Betrachtung ist, daß die bei der Photolyse von NO_2 mit dem ArF-Laser entstandenen $NO(X\ ^2\Pi)$-Moleküle sehr wahrscheinlich nur wenig schwingungsangeregt sind.
Wenn $NO(X\ ^2\Pi, v'' \leq 5)$ ein weiteres Laserphoton innerhalb der Laserpulsdauer absorbiert, kommen folgende, resonante Übergänge in Betracht (berechnet mit den Daten von Huber und Herzberg [39]):

A ← X (4,1) und (5,2), D ← X (1,2) und E ← X (0,5).

Die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren [127] sind für den A - X-Übergang sehr viel größer (0,24 bzw. 0,21) als für den D - X-Übergang (0,001) und den E - X-Übergang (0,0036).
In der vorliegenden Arbeit wurden Emissionen von $E\ ^2\Sigma^+$ $(v'=0)$ und $D\ ^2\Sigma^+$ $(v'=1)$ nachgewiesen, nicht jedoch von $A\ ^2\Sigma^+$ $(v'=4,5)$.
Dieser Widerspruch zeigt, daß die Weiteranregung von $NO(X\ ^2\Pi, v'' \leq 5)$ bei der ArF-Laserphotolyse von NO_2 vermutlich ein sehr unwahrscheinlicher Prozeß ist.

Zwei weitere Arbeiten [105,106], in denen ArF-Laser zur Photolyse verwendet wurden, berichten von der Bildung angeregter NO-Zustände aus N_2O [105] bzw. NOCl [106]. Da in beiden Arbeiten ein anderer Mechanismus als die sequentielle Zwei-Photonenabsorption zur Bildung von angeregten NO-Molekülen vorgeschlagen wird, soll auf die Ergebnisse näher eingegangen werden. Zavelovich et al. [105] beobachten Emissionen von 160-230 nm, wenn 1-200 Torr N_2O mit dem fokussierten ArF-Laser photolysiert wurden. Wilson et al. [106] benutzten NOCl in einer ähnlichen Anordnung. Da NOCl im UV- und Vakuum-UV-Bereich stark absorbiert konnten Fluoreszenzen von NO^* nur von ca. 160-180 nm beobachtet werden. In diesem Bereich gleichen sich die Spektren und die Zuordnung von Zavelovich et al. [105] und Wilson et al. [106] (ZW). Obwohl die Spektren in der vorliegenden Arbeit denen von ZW stark ähneln, und eine übereinstimmende Lage der Banden festgestellt werden konnte, ist die Zuordnung der Banden in der vorliegenden Arbeit zum Teil abweichend von ZW. Eine Gegenüberstellung zeigt Tabelle IV.9.

Die Emissionen werden von ZW den angeregten NO-Zuständen $D\ ^2\Sigma^+(v'=1 \text{ und } 5)$, sowie $E\ ^2\Sigma^+(v'=0)$ zugeordnet, während die Emissionen in der vorliegenden Arbeit $E\ ^2\Sigma^+(v'=0)$, $D\ ^2\Sigma^+(v'=0,1)$, $A\ ^2\Sigma^+(v'=0)$, $B'\ ^2\Delta(v'=2)$ und $N\ ^2\Delta(v'=0)$ zugeordnet werden.

Tabelle IV.9 : Vergleich der Bandenzuordnung.

Wellenlänge	Zuordnung	
λ/nm	NO_2 diese Arbeit	N_2O Zavelovich et al. [105] NOCl Wilson et al. [106]
156	N → X (0,2)	--
160,5	B' → X (2,0)	D → X (5,1)
165	E → X (0,0)	D → X (5,2)
170	E → X (0,1)	E → X (0,1)
175	E → X (0,2)	E → X (0,2) D → X (5,4)
181	E → X (0,3) D → X (1,0)	E → X (0,3) D → X (5,5)
187	D → X (0,0) (1,1)	E → X (0,4) D → X (1,1) D → X (5,6)
193,5	Laser D → X (0,1)	Laser
200	D → X (0,2)	D → X (1,3) (5,8)
208	D → X (0,3)	D → X (1,4)
216	D → X (0,4)	D → X (1,5)
225	A → X (0,0)	D → X (1,6)

Die Unterschiede in der Zuordnung hängen eng mit den von ZW vorgeschlagenen Photodissoziationsprozessen zusammen. Die Bildung von D(v'=1,5) und E(v'=0) wird von Zavelovich et al. [105] durch einen komplizierten Mechanismus erklärt, der eine chemische Reaktion einschließt:

$N_2O + h\nu_L$ (193 nm) $\rightarrow N_2 + O(^1D)$	$\sigma(N_2O)\cdot I_L$	(IV.33)
$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	k_{34a}	(IV.34)
$\rightarrow 2\ NO^{\ddagger}$	k_{34b}	
$NO^{\ddagger} + h\nu_L$ (193 nm) $\rightarrow NO^{*}$	$\sigma(NO)\cdot I_L$	(IV.35)
$NO^{*} \rightarrow NO + h\nu$	k_r	(IV.36)
$NO^{*} + N_2O \rightarrow NO + N_2O$	$k_q(N_2O)$	(IV.37)
$NO^{*} + M \rightarrow NO + M$	$k_q(M)$	(IV.38).

Die primär gebildeten $O(^1D)$-Atome reagieren mit N_2O zu schwingungsangeregtem NO im Grundzustand ($k_{34b} = 6{,}7\times10^{-11}$ cm^3/s), und das gebildete NO wird dann durch den gleichen Laserpuls weiter angeregt. Wenn man annimmt, daß die Schwingungsanregung selektiv in einem der beiden NO-Moleküle erfolgt, so ist $v'' \leq 16$ möglich. Werden beide $NO(X\ ^2\Pi)$-Moleküle gleich angeregt, so kann jeweils $v'' \leq 7$ gebildet werden.

Wilson et al. [106] schlagen für NOCl einen entsprechenden Mechanismus vor. Bei der Photolyse von NOCl entsteht schwingungsangeregtes $NO(X\ ^2\Pi, v'' \leq 16)$, das dann das zweite Laserphoton absorbiert. Mögliche NO-Übergänge bei 193,3 nm sind D ← X (1,2), D ← X (5,7) und E ← X (0,5) [106]. Die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren für diese Übergänge betragen 0,001, 0,073 und 0,04 [127]. Wilson et al. [106] ordnen die beobachteten Emissionen entsprechend D → X (5,v'') und E → X (0,v'') zu; Zavelovich et al. [105] finden zusätzlich D → X (1,v'') im UV.

Es muß jedoch bezweifelt werden, ob der von ZW vorgeschlagene Mechanismus der Weiteranregung von $NO(X\ ^2\Pi, v'')$ auf die NO_2-Photolyse übertragen werden kann. Dafür gibt es mehrere Gründe:

1) Die Identifizierung der Banden durch ZW erscheint aufgrund der relativen Intensitäten in den Spektren fragwürdig; Emissionen mit niedrigen Franck-Condon-Faktoren [127] erscheinen stark, andere Banden mit großen FC-Faktoren wie D → X (1,0) oder E → X (0,0) [127]

fehlen im Spektrum bzw. werden anders zugeordnet.

2) Zavelovich et al. [105] finden eine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität, obwohl man für die Bildung der NO^*-Zustände aus energetischen Gründen einen Zwei-Photonenprozeß fordern müßte. Die Diskrepanz wird mit Sättigungseffekten im zweiten Absorptionsschritt begründet [105], da N_2O das erste Photon mit $\sigma_1=\sigma_{193}\ (N_2O)=9\times10^{-20}cm^2$ nur schwach absorbiert [1,105]. Zavelovich et al. [105] schätzen, daß das zweite Laserphoton mit einem sehr hohen Absorptionskoeffizienten ($\sigma_2 > 10^{-15}cm^2$) absorbiert wird, um den beobachteten Sättigungseffekt zu erklären.
Das zweite Laserphoton wird nach ZW von schwingungsangeregten NO-Molekülen im Grundzustand absorbiert, Wilson et al. [106] geben eine Abschätzung für $\sigma_2 = \sigma_{193}\ (NO^{\ddagger})$:
für $D \leftarrow X$ (5,7) beträgt $\sigma_2 \simeq 10^{-17}cm^2$ und
für $E \leftarrow X$ (0,5) beträgt $\sigma_2 \simeq 10^{-18}cm^2$.
Für $D \leftarrow X$ (1,2) wird kein Wert angegeben, aber man kann aufgrund der FC-Faktoren [127] vermuten, daß dieser Übergang nicht stärker absorbiert als $D \leftarrow X$ (5,7).

Diese σ_2-Werte sind mehr als zwei Größenordnungen niedriger als von Zavelovich et al. [105] angenommen. Sie sind außerdem so niedrig, daß keine Sättigungseffekte zu erwarten sind im Widerspruch zu Zavelovich et al. [105].

3) Die Löschgeschwindigkeitskonstanten für die angeregten Zustände E(v'=0) und D(v'=1,5) werden von Zavelovich et al. [105] bestimmt. Als Zusatzgase wurden Ar und N_2 neben N_2O verwendet. Grundlage der Berechnung von $k_q(M)$ war ein Differentialgleichungssystem, dem das bereits erwähnte kinetische Modell (IV.33-38) zugrunde liegt.
Zavelovich et al. [105] finden $k_q(N_2O)=1,5 \pm 0,4\times10^{-10}$ cm^3/s und $k_q(N_2)=0,27 \pm 0,08\times10^{-10}cm^3/s$. Der Wert für $k_q(N_2)$ ist 10 mal kleiner als von Callear et al. [112] für D(v'=0) angegeben und etwa halb so groß wie der von [115]

Diese Diskrepanz hängt sehr wahrscheinlich mit dem kinetischen Modell zusammen, da auch $k_q(N_2O)$ mehr als einen Faktor drei niedriger liegt als eine Abschätzung mit dem "charge-transfer"-Modell [114] ($k_q(N_2O) \approx 5 \times 10^{-10} cm^3/s$). Dies erscheint umso wahrscheinlicher, da die von Zavelovich et al. [105] durchgeführten Löschmessungen mit Argon eine nicht erklärbare Diskrepanz zeigen. Da die $O(^1D)$-Atome von Ar nur schlecht gelöscht werden ($k_q \approx 4 \times 10^{-13} cm^3/s$) [105], nehmen Zavelovich et al.[105] für die Löschung von NO^* durch Ar einen Stern-Volmer-Mechanismus an. Dieser Ansatz ist unabhängig vom kinetischen Modell, das die Entstehung von NO^* beschreibt. Aus den Stern-Volmer-Geraden in der Arbeit von Zavelovich et al. [105] lassen sich folgende Löschgeschwindigkeitskonstanten berechnen: $k_q(N_2O) = 22 \times 10^{-10} cm^3/s$ und $k_q(Ar) = 4 \times 10^{-10} cm^3/s$. Diese Werte werden mit einer mittleren Strahlungslebensdauer von 25 ns für D- und E-Zustand berechnet und erscheinen zu groß. Nimmt man an, daß die Vakuum-UV-Emissionen nicht von D(v'=1,5) stammen, sondern in der Hauptsache von E(v'=0), wie bei der NO_2-Photolyse in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen, und setzt man die Strahlungslebensdauer des E-Zustandes von etwa 100 ns ein, werden die Geschwindigkeitskonstanten $k_q(Ar)$ und $k_q(N_2O)$ um den Faktor vier kleiner und stimmen gut mit den Literaturdaten [112] bzw. mit dem "charge-transfer"-Modell überein [114].

Wie die Betrachtung der Arbeiten von Zavelovich et al. [105] und Wilson et al.[106] zeigt, scheint der Mechanismus mit schwingungsangeregtem NO im Grundzustand als Zwischenprodukt bei der N_2O- bzw. NOCl-Photolyse, weniger geeignet zu sein, die experimentellen Daten zu erklären. Die sequentielle Zwei-Photonenabsorption, wie sie für NO_2 vorgeschlagen wird, ist wahrscheinlich eine vergleichbare Alternative.

Um das Verhalten der angeregten NO-Zustände weiter zu erforschen, sollten andere Löschgase M verwendet werden, um

so ein umfassenderes Bild zu erhalten. Der Vergleich mit den Vorhersagen des "charge-transfer"-Modells [114] kann helfen, die Ergebnisse einzuordnen.
Für diese Experimente bietetsich die Photolyse von geeigneten Ausgangsstoffen mit dem ArF-Laser sicherlich an.

IV.3. HNO_3

Die konventionelle Photolyse von HNO_3 im UV- und Vakuum-UV-Bereich führt im wesentlichen zu $OH(X\ ^2\Pi)$ und NO_2 $(\tilde{X}\ ^2A_1)$ [1] nach

$$HNO_3 \rightarrow OH(X\ ^2\Pi) + NO_2(\tilde{X}\ ^2A_1)\quad \Delta H=2{,}07\ eV. \qquad (IV.39)$$

Die Quantenausbeute für die Bildung von NO_2 im Bereich von 200-315 nm beträgt 1,0 [131]. Die Bildung von angeregtem $OH(A\ ^2\Sigma^+)$ ist für Wellenlängen unter 204 nm energetisch möglich:

$$HNO_3 \rightarrow OH(A\ ^2\Sigma^+) + NO_2\quad \Delta H=6{,}1\ eV. \qquad (IV.40)$$

Beobachtet wurde $OH(A\ ^2\Sigma^+)$ allerdings erst ab λ <148 nm [132]. Die Quantenausbeute ist sehr gering und beträgt bei 123,6 nm 2%. Angeregtes NO_2 wurde mit einer Quantenausbeute von $\leq$0,5% bei 123,6 nm beobachtet [132]. Energetisch möglich ist die Bildung von angeregtem NO_2 etwa ab $\lambda \leq$ 350 nm.
In der vorliegenden Arbeit wurde HNO_3 mit einem ArF-Laser photolysiert. Der Absorptionskoeffizient von HNO_3 bei der Laserwellenlänge beträgt $\sigma_{193}(HNO_3)=1{,}1\times10^{-17}cm^2$ oder $k_{193}=296\ cm^{-1}atm^{-1}$ [98,99,133,134].

Bei einer Laserintensität von 50 mJ/cm^2 absorbieren 0,1 Torr HNO_3 etwa 4% der Laserstrahlung pro Zentimeter Lichtweg.
Die Fluoreszenzemission der HNO_3-Photolysebruchstücke wurde von 130-900 nm untersucht. Ein Spektrum für den UV- und den sichtbaren Bereich zeigt Abb. IV.12.

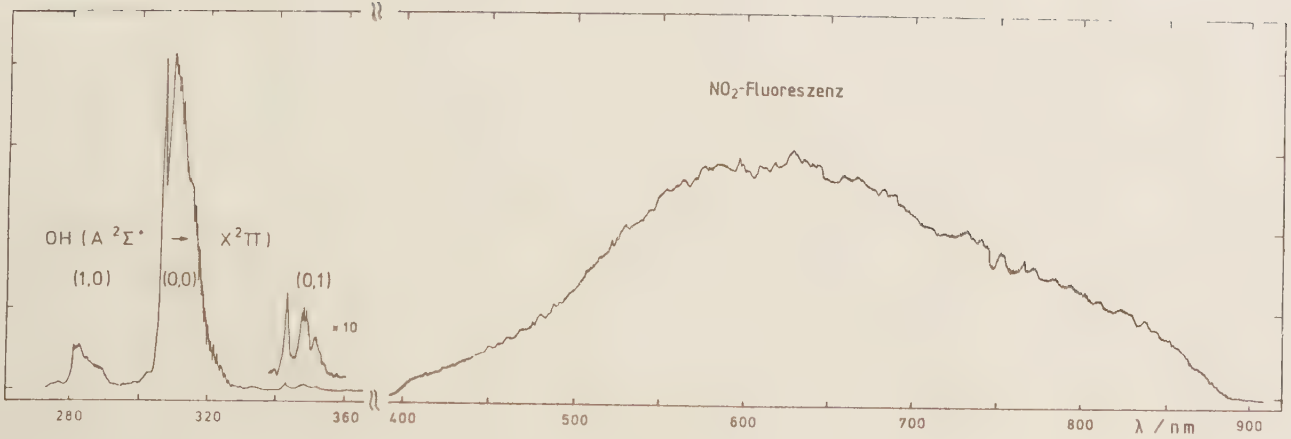


Abbildung IV.12 : Spektrum der HNO_3-Photolysebruchstücke von 270-360 nm und von 400-900 nm; Auflösung 0,85 nm; nicht korrigiert für die spektrale Empfindlichkeit der Nachweisanordnung.

Da auch NO-Emissionen (s. Kap. IV.1) beobachtet wurden, die vermutlich auf NO_2-Verunreinigungen zurückzuführen sind, wurde HNO_3 destilliert und lichtgeschützt verwendet. Trotzdem ließen sich die NO-Emissionen nicht vermeiden, da wahrscheinlich NO_2 durch oberflächenkatalysierte Zersetzung von HNO_3 an den Wänden der Edelstahlleitungen gebildet wird.

Abgesehen von den schon beschriebenen NO-Banden sind im Spektrum zwei neue Emissionen zu erkennen:

a) eine sehr starke Bande bei 308 nm,

b) ein breites Kontinuum im sichtbaren Bereich.

Die Bande bei 308 nm gehört zum bekannten OH-Übergang $A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,0). Zusätzlich werden schwach die entsprechende (0,1)-Bande bei 347 nm und die (1,0)-Bande bei 283 nm beobachtet.

Ein Spektrum der (0,0)-Bande mit einer Auflösung von (0,05 nm) zeigt Abb. IV.13 [135]. Man erkennt die starke Rotationsanregung. Im P1-Zweig werden Niveaus bis J'=27,5 beobachtet (330,2 nm); im Q1-Zweig stammt die letzte beobachtete Linie von J'=31,5, deutlich oberhalb der Prädissoziationsgrenze bei J'=23,5 [39,132].

Auf die Spektroskopie des ($^2\Sigma^+ \rightarrow\ ^2\Pi$)-Übergangs soll nur kurz eingegangen werden. Der obere Zustand $^2\Sigma^+$ gehört zum Hund'schen Kopplungsfall (b). Der invertierte $^2\Pi$-Grundzustand liegt zwischen den Hund'schen Fällen (a) und (b), da das Verhältnis von Spin-Kopplungskonstante A zur Rotationskonstante B etwa A/B= -7,5 beträgt [136].

Für hohe Rotationsniveaus geht der $^2\Pi$-Zustand langsam in den Hund'schen Fall (b) über. Die Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses J (halbzahlig) und des Gesamtdrehimpulses ohne Spin N (ganzzahlig) sind gut definiert.

Man kann im Spektrum zwei Bandensysteme identifizieren, die von $^2\Sigma^+$ zu $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Pi_{1/2}$ führen; die entsprechenden Zweige sind P1, P2, Q1, Q2 und R1, R2. Die Dublettaufspaltung jeder Linie eines Zweiges konnte nicht aufgelöst werden. Die Identifizierung der Linien ist in Abb. IV.13 eingezeichnet, die beobachteten Wellenlängen stimmen mit denen von Goldman und Gillis [136] besser als 0,05 nm überein.

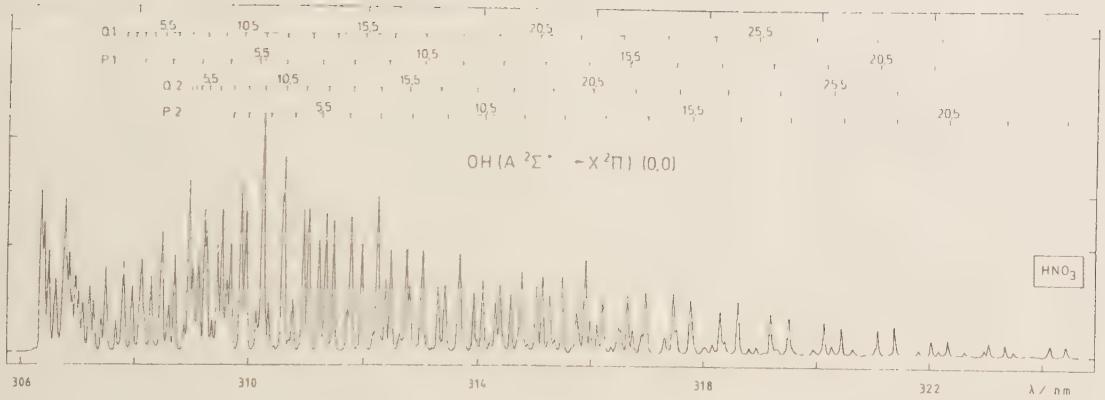


Abbildung IV.13 : Rotationsstruktur der (0,0)-Bande von OH(A $^2\gamma^+ \rightarrow$ X $^2\Pi_i$) von 306-324 nm mit Zuordnung, Auflösung 0,05 nm [135].

Die R-Zweige bilden ausgeprägte Bandenkanten bei 306,37 nm (R1) und 306,77 nm, die P- und Q-Zweige bilden nur schwache Kanten.

Eine Abschätzung der relativen Besetzung der Rotationsniveaus erhält man aus der Bestimmung der Rotationstemperatur, wenn man eine Boltzmann-Verteilung in den Rotationsniveaus annimmt. Die Rotationstemperatur wurde für die vier Zweige P1, P2, Q1 und Q2 bestimmt, wobei die Peakintensitäten überlagerter oder verdeckter Linien nicht benutzt wurden. Das Auswerteverfahren erfolgte mit den Gleichungen, die im Kap. III.2 für NH abgeleitet wurden. Ein Unterschied zu NH besteht darin, daß bei OH keine Mittelung über mehrere obere Zustände J' erfolgt, da die Emission der einzelnen J'-Niveaus beobachtet werden kann. Die entsprechende Gleichung für OH lautet daher:

$$\ln N_{rel}(J') \sim \ln[I/S(J',J'')] = \ln C_0 - \frac{hc \cdot B_v}{k \cdot T_{rot}} J'(J'+1) \qquad (IV.41)$$

Die Hönl-London-Faktoren S(J',J'') wurden aus der Arbeit von Goldman und Gillis [136] genommen; sie stimmen mit denen von Kovacs [45] bis auf einen Normierungsfaktor überein. Abbildung IV.14 zeigt die entsprechenden Auftragungen für die vier Zweige. Die Rotationstemperatur für $OH(A\,^2\Sigma^+)$ beträgt 7500 $\pm$ 300 K für Niveaus mit $J' \geq 12{,}5$.
Die Annahme einer Boltzmann-Verteilung ist anscheinend gerechtfertigt im Gegensatz zur Photolyse von H_2O bei 123,6 nm [132].
Die Rotationstemperatur von 7500 K stimmt fast mit den 6600 K überein, die Okabe [132] für N'>10 gefunden hat, wenn HNO_3 mit einer Kr-Lampe (123,6 nm) photolysiert wurde. Das Maximum der relativen Besetzung der Rotationsniveaus liegt bei etwa J'=10,5 und stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Okabe [132] überein, der ebenfalls ein relativ breites Maximum um N'=10 findet.

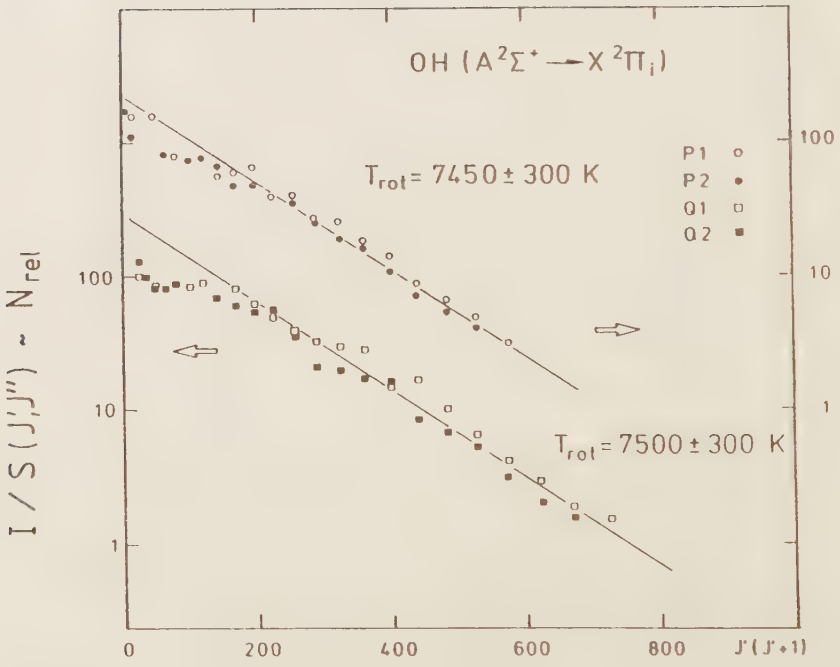


Abbildung IV.14 : Relative Besetzung der Rotationsniveaus von OH A $^2\Sigma^+$, v'=0
a) P1- (o) und P2-Zweig (●)
b) Q1- (□) und Q2-Zweig (■).

Dagegen bildet die H_2O-Photolyse bei 123,6 nm [132] angeregtes OH, dessen Rotationsanregung von einer Boltzmann-Verteilung stark abweicht. Das Maximum der relativen Besetzung der Rotationsniveaus liegt bei etwa N'=20 und die Verteilung ist sehr viel schmaler; Niveaus über N'=22 werden nicht gebildet [132].

Okabe [132] erklärt die starke Rotationsanregung des OH($A\ ^2\Sigma^+$)-Moleküls an Hand eines einfachen Modells mit der Impulserhaltung bei der Photodissoziation. Da der angeregte HNO_3-Zustand sehr wahrscheinlich eine andere Geometrie (Bindungslängen, Winkel) besitzt als der Grundzustand, wird bei der Dissoziation vermutlich eine Biegeschwingung angeregt, die im OH-Bruchstück zur Rotationsanregung führen kann.

Die Bildung von angeregtem OH($A\ ^2\Sigma^+$) aus HNO_3 ist energetisch mit einem Laserphoton möglich (Reaktion IV.36). Die Überschußenergie von etwa 2600 cm^{-1} reicht zur Anregung der Rotationsniveaus bis J'=12,5 aus.

Die beobachtete Rotationsanregung ist jedoch sehr viel größer und läßt auf einen Zwei-Photonenprozeß schließen. Zur Bildung der höchsten beobachteten Niveaus ist eine Energie von ca.7,8 eV nötig, deutlich mehr als ein ArF-Laserphoton zur Verfügung stellt. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität (Abb. IV.15) zeigt, daß zwei Laserphotonen benötigt werden, um OH($A\ ^2\Sigma^+$) rotationsangeregt zu bilden.

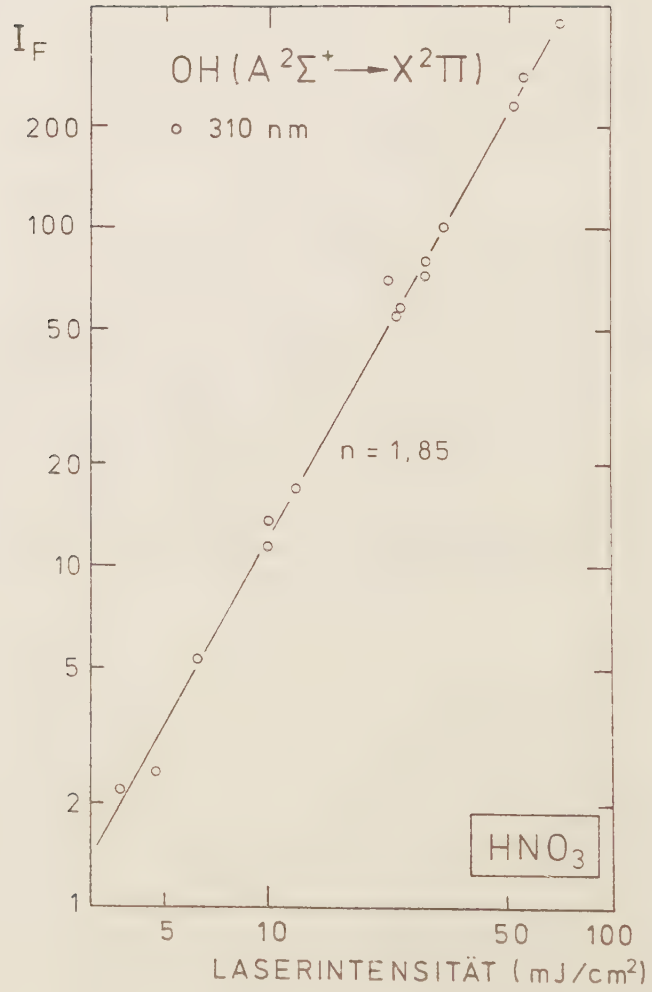


Abbildung IV.15 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der OH(A → X)-Emission bei 310 nm von der Laserintensität.

Die Lebensdauermessungen des angeregten OH-Zustands in Abhängigkeit vom HNO_3-Druck lieferten die Strahlungslebensdauer τ_0 und die Löschgeschwindigkeitskonstante $k_q(HNO_3)$. Aus der entsprechenden Auftragung (Abb. IV.16) erhält man τ_0 = 690 ± 60 ns und $k_q(HNO_3)=(5,1 \pm 2)\times10^{-10}$ cm^3/s (Fehler ± 3σ). Die Strahlungslebensdauer ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [39,120-126] und den Messungen mit NO_2 (Kap. IV.1). Eine Geschwindigkeitskonstante für die Löschung durch HNO_3 wurde bisher noch nicht veröffentlicht. Der in dieser Arbeit gemessene Wert ist etwas größer als $k_q(NO_2)$ (≃ 4×10^{-10} cm^3/s) und kann mit der sehr effektiven Löschung von $OH(A\ ^2\Sigma^+)$ durch Wasser verglichen werden (≃5×10^{-10} cm^3/s) [123].
Die Löschgeschwindigkeitskonstanten für einige Zusatzgase M sind in Tabelle IV.10 zusammengestellt.

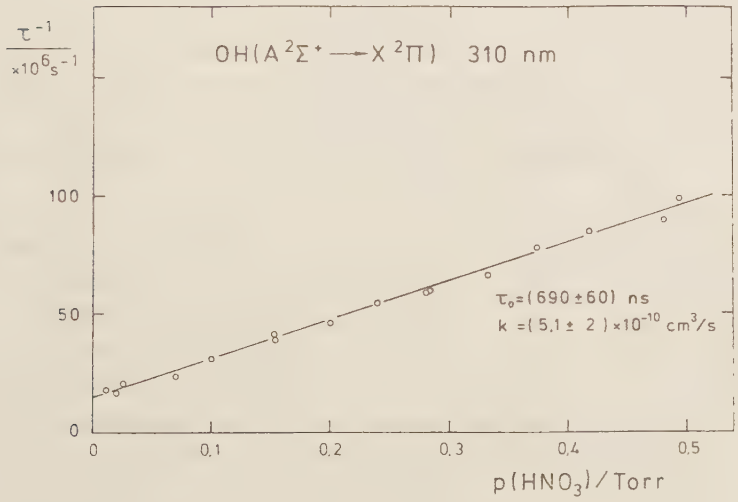


Abbildung IV.16 : Reziproke Lebensdauer τ^{-1} von OH $A\ ^2\Sigma^+, v'=0$ in Abhängigkeit vom HNO_3-Druck.

Tabelle IV.10 : Geschwindigkeitskonstanten k_q für die Löschung von $OH(A\ ^2\Sigma^+, v'=0)$ durch Zusatzgase M.

Zusatzgas M	$k_q(M)$ ($\times 10^{-11}$ cm³/s)	Literatur
HNO_3	51 ± 20	diese Arbeit
NO_2	42 ± 13	diese Arbeit
	35,2 ± 20	121
	27,6 ± 10	123
H_2O	50 ± 20	123
	40,1 ± 8	126
	56,8 - 52,5 *	125
CO	30	123
CO_2	13	
CH_3OH	70	
H	50	
H_2	11,7 ± 3	121
	8,7 ± 0,9	137
	18 ± 0,6 *	125
O_2	9,5	121
	10	123
	9,9	126
	12,9 - 10,4 *	125
N_2	2,6 ± 0,1	121
	3,1 ± 0,5	126
	4,5 ± 0,5	137
	5,7 - 2,5 *	125
Luft	4	123
He, Ar	≤ 0,004	

* abhängig vom Rotationsniveau N',J'

Die weiteren Untersuchungen befaßten sich mit der NO_2^*-Fluoreszenz im sichtbaren Bereich, die bei der HNO_3-Photolyse mit dem ArF-Laser neben der OH-Emission beobachtet wurde. Sie erstreckt sich von etwa 400 nm bis in den infraroten Bereich. Das breite Maximum liegt bei etwa 600 nm. Die gleiche Fluoreszenz wurde auch bei der Rekombination von O-Atomen mit NO in einem Strömungssystem beobachtet und ist als Luftnachleuchten bekannt [138].

Es gilt als sehr wahrscheinlich, daß mehrere angeregte NO_2^*-Zustände an dieser kontinuierlich erscheinenden Fluoreszenz beteiligt sind, da bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Lebensdauern (0,5-90 µs) gemessen wurden [1]. Hinzu kommen Hinweise auf konfigurationell vermischte Zustände, so daß die Lebensdauer vom Rotationsniveau abhängen könnte. Ferner wurde die Möglichkeit von raschen, strahlungslosen Prozessen diskutiert, wobei eine Vielzahl von angeregten Zuständen stoßinduziert bevölkert werden kann [1,139,140]. In einer neueren Arbeit von Donnelly et al. [140] wurden alle experimentellen Daten zu einem Modell zusammengefaßt, um die beobachteten Spektren, Lebensdauern, Wellenlängen- und Druckabhängigkeiten der Löschgeschwindigkeitskonstanten zu erklären. Auf die Ergebnisse von Donnelly et al. [140] wird noch eingegangen.

In der vorliegenden Arbeit wurden bei zwei Wellenlängen, 590 und 670 nm, Lebensdauermessungen in Abhängigkeit vom HNO_3-Druck durchgeführt (Abb. IV.17). Für 670 nm existiert eine Vergleichsmessung mit NO_2 als Zusatzgas (Tab. IV.8). Die Strahlungslebensdauer $\tau_0(NO_2)=13 \pm 3$ µs kann nur als ungefähre Abschätzung genommen werden. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um einen Mittelwert verschiedener elektronisch angeregter Zustände in verschiedenen Vibrationsniveaus. Die Löschgeschwindigkeitskonstanten $(18 \pm 2)\times10^{-11}$ cm^3/s bei 590 nm und $(14 \pm 2)\times10^{-11}$ cm^3/s bei 670 nm stimmen etwa überein.

Die Löschung durch NO_2 ist weniger wirksam $(6 \pm 3)\times10^{-11}$ cm^3/s. Ein Vergleichswert für $k_q(HNO_3)$ ist nicht bekannt. Die Geschwindigkeitskonstante für Selbstlöschung $k_q(NO_2)$

wurde mehrfach bestimmt. Nokes und Philips [139] geben $(6 - 7)\times10^{-11}$ cm^3/s für den $\tilde{A}\ ^2B_2$-Zustand an. Dies stimmt sehr gut mit der vorliegenden Arbeit überein, ebenso wie der Wert von Hakala und Reeves [141] $(5,7\times10^{-11}$ cm^3/s), Myers et al. [142] $(7,1\times10^{-11}$ cm^3/s) und Inoue et al. [143] $(5,7\times10^{-11}$ cm^3/s); dagegen liegt der neueste Wert von Donnelly et al. [140] etwas höher $(11,3\times10^{-11}$ cm^3/s).

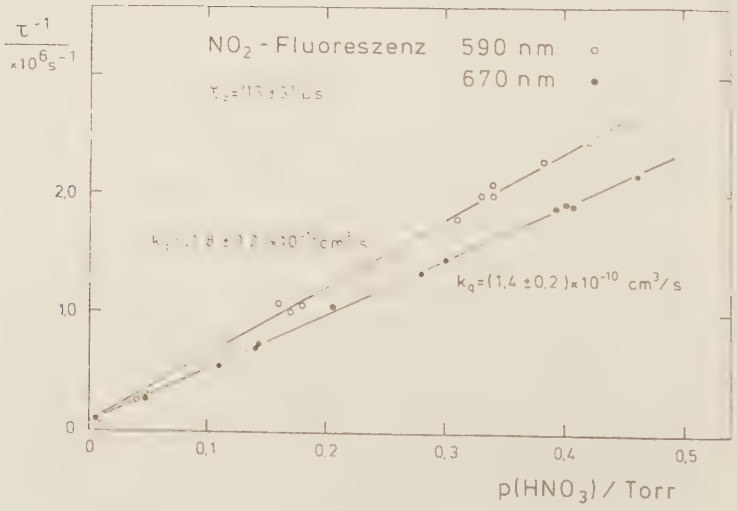


Abbildung IV.17 : Reziproke Lebensdauer τ^{-1} der NO_2-Fluoreszenz in Abhängigkeit vom HNO_3-Druck, gemessen bei 590 nm (o) und 670 nm (●)

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität bei Zugabe von N_2 als Löschpartner wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersucht; aus der Steigung m der entsprechenden Stern-Volmer-Auftragung (Abb. IV.18) kann mit Hilfe der Strahlungslebensdauer (τ_0=13 µs) und der Geschwindigkeitskonstanten $k_q(HNO_3)$ aus dieser Arbeit die Löschgeschwindigkeitskonstante $k_q(N_2)$ nach

$$m = \frac{k_q(N_2)}{k_r + k_q(HNO_3) \cdot P(HNO_3)} \qquad (IV.42)$$

bestimmt werden.
Mit $k_r = \tau_0^{-1} = (7{,}7 \pm 1{,}5) \times 10^4 s^{-1}$ und $k_q(HNO_3) = (16 \pm 3) \times 10^{-11} cm^3/s$ erhält man $k_q(N_2) = (4 \pm 1) \times 10^{-11} cm^3/s$ in sehr guter Übereinstimmung mit Hakala und Reeves [141] $(3{,}9 \times 10^{-11} cm^3/s)$ und Myers et al. [142] $(3{,}1 \times 10^{-11} cm^3/s)$. Wieder liegt der Wert von Donnelly et al. [140] höher $(6 \times 10^{-11} cm^3/s)$.

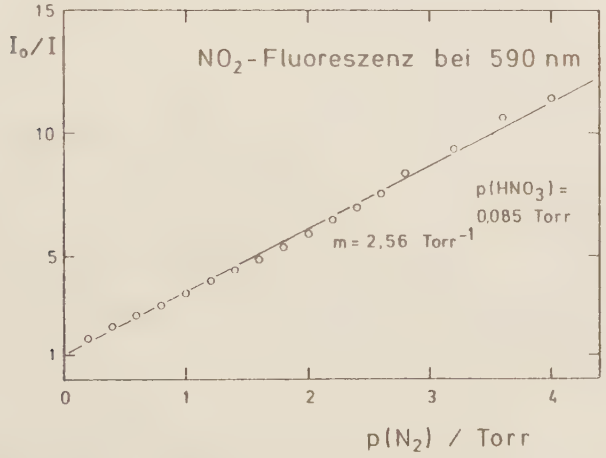


Abbildung IV.18 : Stern-Volmer-Auftragung für die Löschung der NO_2-Fluoreszenz durch Zugabe von N_2.

Wie die Ergebnisse von Donnelly et al. [140] zeigen, wird die NO_2^*-Fluoreszenz wahrscheinlich nur zu einem geringen Teil elektronisch gelöscht. Der Hauptbeitrag zur Geschwindigkeitskonstanten stammt von der Schwingungsrelaxation der angeregten NO_2^*-Zustände.
Es gilt als sehr wahrscheinlich, daß einer der angeregten NO_2^*-Zustände, die an der kontinuierlichen Fluoreszenz beteiligt sind, der $\tilde{A}\ ^2B_2$-Zustand ist. Die Strahlungslebensdauer dieses Zustands wird in der Literatur mit ca.100 µs angegeben [1,140,143,144]. Donnelly et al. [140] haben die Strahlungslebensdauer unter stoßfreien Bedingungen bei Drücken zwischen 0,01 und 0,1 mTorr gemessen. Die sehr viel kürzere Lebensdauer in der vorliegenden Arbeit kann möglicherweise durch stoßinduzierte Prozesse erklärt werden, die bei höheren Drücken kurzlebige, angeregte NO_2^*-Zustände aus dem primär gebildeten $^2B_2$-Zustand bevölkern.
Die Fluoreszenzintensität des NO_2^*-Kontinuums hängt linear von der Laserintensität ab (Abb. IV.19). Die Bildung von angeregtem NO_2 erfolgt deshalb wahrscheinlich in einem Ein-Photonenprozeß:

$$HNO_3 + h\nu_L \rightarrow OH(X\ ^2\Sigma^+) + NO_2^* \qquad \text{(IV.43)}.$$

Diese Reaktion ist energetisch möglich, wurde jedoch von Okabe [132] bei 123,6 nm praktisch nicht beobachtet. Es ist andererseits auch nicht wahrscheinlich, daß es sich um einen Zwei-Photonenprozeß handelt, bei dem sich ein Absorptionsschritt in der Sättigung befindet, denn das hätte entsprechend für die OH-Emission beobachtet werden müssen, unabhängig davon, ob die Sättigung im ersten oder zweiten Absorptionsschritt auftritt.

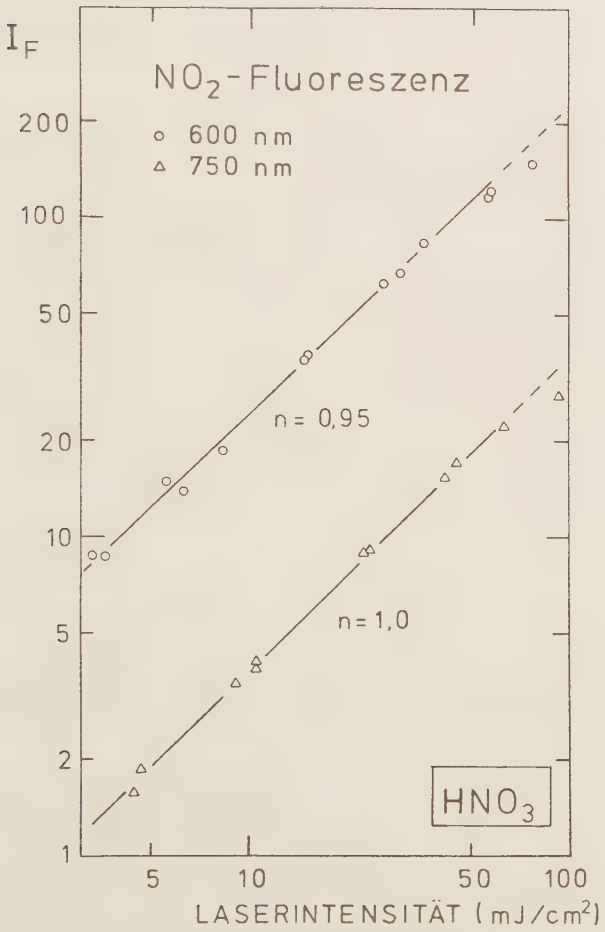


Abbildung IV.19 : Abhängigkeit der NO_2^*-Fluoreszenzintensität von der Laserintensität bei 600 nm (o) und 750 nm (Δ).

Ein mehrstufiger Anregungsprozeß nach

$$HNO_3 + h\nu_L \rightarrow NO_2(\tilde{X}\,^2A_1) + OH \qquad (IV.44)$$

$$NO_2 + h\nu_L \rightarrow NO_2^* \qquad (IV.45)$$

ist denkbar; die Sättigung der Absorption müßte dabei im ersten Schritt (Rk.IV.44) erfolgen, da NO_2 die Laserstrahlung nur schwach absorbiert.

Reaktion IV.44 wird sehr wahrscheinlich bei der Photodissoziation von HNO_3 eine große Rolle spielen und könnte so NO^* bilden. Dagegen ist Reaktion IV.45 in reinem NO_2 praktisch nicht beobachtet worden, so daß auch dieser Mechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit ausscheidet. Außerdem würde NO_2^* dann die gesamte Energie eines Laserphotons (6,4 eV) besitzen. Das ist mit der beobachteten Emission im sichtbaren Bereich energetisch nicht zu vereinbaren.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen einige Bemerkungen über mögliche Anwendungen der Laserphotolyse von HNO_3 gemacht werden.

Die starke OH-Emission bei 308 nm wurde bislang mit dem ArF-Laser nur bei der Photolyse von HNO_3 beobachtet. Möglicherweise kann dies zum atmosphärischen Nachweis von HNO_3 benutzt werden, da Substanzen wie H_2O, H_2O_2 und CH_3OH mit dem ArF-Laser kein angeregtes OH bilden, wie Vorversuche in diesem Labor gezeigt haben.

Jackson et al. [145] beobachten keine OH-Emission bei 308 nm wenn H_2O oder CH_3OH mit dem ArF-Laser photolysiert wurden. C_2H_5OH gibt eine sehr schwache Emission [145].

Fotakis et al. [146] bestätigen diese Beobachtungen für H_2O und D_2O. Die Voraussetzungen für einen empfindlichen HNO_3-Nachweis durch die starke OH-Emission sind deshalb recht günstig.

Weitere Experimente sind notwendig, um die Querempfindlichkeiten genauer zu erforschen. Mögliche Störungen können von anderen Molekülen stammen, die bei der Photolyse mit dem ArF-Laser ebenfalls angeregtes OH bilden, oder deren Bruchstücke im beobachteten Spektralbereich um 308 nm emittieren, wie z.B. NO(ß- und γ-Banden) oder angeregte Cl_2-Molekülzu-

stände, die bei der ArF-Laserphotolyse von Fluorchlorkohlenwasserstoffen beobachtet wurden (siehe auch Kap. V.).

Einige Vor-Experimente haben gezeigt, daß bei Abwesenheit von störenden Emissionen, der OH-Nachweis im Labor im ppm-Bereich ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden kann [147].

Die HNO_3-Konzentration in der Stratosphäre liegt bei maximal 2×10^{10} Moleküle/cm^3 in 20 km Höhe [1], so daß weitere Versuche zur Kalibrierung des Verfahrens und zur Verbesserung der Nachweisgrenze nötig sind.

V. Photolyse von chlorierten Verbindungen

V.1. Allgemeines

Ausgangspunkt der Photolyseexperimente an chlorierten Verbindungen war die Beobachtung einer kontinuierlich erscheinenden Fluoreszenz im Vakuum-UV, die bei der Photolyse von CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 mit dem ArF-Laser beobachtet wurde. Diese Emission wurde angeregten Cl_2-Molekülen zugeordnet. Erste Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [6].
Über angeregte Cl_2-Zustände war zu Beginn der Untersuchungen nur sehr wenig bekannt [1]. Es erschien deshalb sehr interessant, über die ArF-Laserphotolyse chlorierter Verbindungen angeregte Cl_2-Zustände zu erzeugen und die Emissionen zu untersuchen.
Ältere Arbeiten [148-151] berichten über Cl_2-Emissionen im UV- und Vakuum-UV-Bereich. Eine Zuordnung des unteren Zustands war in der Regel möglich. Die oberen Zustände konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Außerdem wurden starke Unterschiede zwischen Emissions- und Absorptionsspektren beobachtet, die nicht erklärt werden konnten [148].
Venkateswarlu und Khanna [149] und Khanna [150] beobachten bei Anwesenheit von Ar eine Emission zwischen 246-260 nm. Der untere Zustand ist der $B\ ^3\Pi(0_u^+)$-Zustand, der obere Zustand liegt ca. 57800 cm^{-1} über dem Cl_2-Grundzustand [149].
Eine weitere, schwache Emission zum $B^3\Pi$-Zustand (224-236 nm) stammt von einem angeregten Zustand der ca. 61.300 cm^{-1} über dem Grundzustand liegt [150]. Rao und Venkateswarlu [151] beobachten ein diskretes Spektrum im Vakuum-UV (140-185 nm) zum $X\ ^1\Sigma_g^+$-Grundzustand. Der angeregte Cl_2-Zustand, sehr wahrscheinlich $^1\Sigma_u$ oder $^1\Pi_u$ (0_u^+ oder 1u), liegt 9,2 eV oder 74.000 cm^{-1} über dem Grundzustand [151].
Okabe et al. [152] photolysieren $COCl_2$ mit Kr- bzw. Xe-Resonanzlampen. Die beobachteten UV-Banden bei 306,3 nm und 256,5 nm ordnen sie Cl_2-Emissionen zu, die von angeregten Zuständen 58.000 cm^{-1} (306,3 nm) und 67.700 cm^{-1} (256,5 nm) stammen. Die Emission bei 306,3 nm führt zu einer abstoßenden Potentialkurve [152]. Auf einen genaueren Vergleich mit Okabe et al. [152] wird in Kapitel V.3. ($COCl_2$) eingegangen.

In der vorliegenden Arbeit wurden neben $COCl_2$, chlorierte Methanderivate wie CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 mit dem Licht des ArF-Lasers photolysiert.
Bevor auf die Ergebnisse eingegangen wird, sollen kurz die Photolyseprozesse chlorierter Methane mit konventionellen Lichtquellen vorgestellt werden.
Die Photolyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen im UV- und Vakuum-UV-Bereich führt in der Regel [1] zur Abspaltung eines Halogenatoms, wobei bevorzugt die schwächste Bindung im Molekül gebrochen wird, so z.B. bei

$$CHCl_2Br \rightarrow CHCl_2 + Br \qquad (V.1)$$

oder

$$CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl + Cl \qquad (V.2)$$

Mit geringerer Quantenausbeute wird im UV-Bereich die Spaltung von zwei C-Cl-Bindungen gefunden [1].

$$CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2 + 2\,Cl \qquad (V.3a)$$

$$\rightarrow CF_2 + Cl_2 \qquad (V.3b)$$

Die Bedeutung von Rk V.3 gegenüber Rk V.2 nimmt mit kleiner werdender Photolysewellenlänge zu, wie die Untersuchungen von Rebbert und Ausloos [153] gezeigt haben.

Die Bedeutung der Halogenabspaltung bei der Photolyse halogenierter Kohlenwasserstoffe für die Atmosphäre wird seit Jahren diskutiert [154,155], da Substanzen wie z.B. CF_2Cl_2 und $CFCl_3$ (Treibgase in Spraydosen und Kühlmittel) in großen Mengen in die Stratosphäre aufsteigen können. Dort werden sie vom Sonnenlicht ($\lambda \approx 200$ nm) photolysiert. Die entstandenen Cl-Atome greifen sehr wahrscheinlich in die Reaktionszyklen der Ozon-Produktion und des Ozon-Abbaus ein [154,155]. Die Folgen dieser anthropogenen Beeinflussung sind noch nicht endgültig geklärt und bleiben für die Photochemie der Atmosphäre von Interesse.

Die Experimente in der vorliegenden Arbeit konzentrierten sich ausgehend von der Vakuum-UV-Emission, die bei der Photolyse von CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 beobachtet wurde [6], auf zwei Punkte:

1. Welche anderen Substanzen ergeben bei der ArF-Laserphotolyse ebenfalls diese Vakuum-UV-Emission, und wie stark wird sie beobachtet?
2. Welche anderen Emissionen können im UV-Bereich nachgewiesen werden und von welchen angeregten Photolysebruchstücken stammen sie?

Das Ziel der Untersuchungen sollte die Klärung folgender Fragen sein:

a) Welche Photolyseprozesse spielen eine Rolle bzw. welche Fragmente werden gebildet,

b) welche Eigenschaften haben die emittierenden Teilchen?

Da eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse für alle, untersuchten Verbindungen sehr umfangreich ausfallen würde, sollen in diesem Kapitel zunächst die wichtigsten Gemeinsamkeiten herausgestellt werden. In den folgenden Kapiteln kann anhand einiger ausgewählter Moleküle eine genauere Analyse der experimentellen Beobachtungen erfolgen.
Als erstes wurde untersucht, welche Verbindungen im Vakuum-UV-Bereich emittieren; das Ergebnis zeigt Tabelle V.1.

Tabelle V.1 : Emissionen im Vakuum-UV-Bereich einiger halogenierter Verbindungen.

Molekül	VUV-Emission + vorhanden - nicht vorhanden	abgeschätzte relat. Intensität
$SOCl_2$	+	s.stark
$COCl_2$ *	+	s.stark
CCl_4 *	+	stark
$CHCl_3$ *	+	mittel
$CFCl_3$	+	mittel
CH_2Cl_2 *	+	schwach
CF_2Cl_2	+	schwach
CH_3Cl	-	-
CH_3-CCl_3	+	mittel
CH_3-$CHCl_2$	+	schwach
$CHCl_2$-$CHCl_2$	+	mittel
CH_2-CH_2Cl	-	-
CHCl = CHCl	-	-
$CHCl = CCl_2$	+	stark
BCl_3	-	-
Cl_2	-	-

* Diese Moleküle werden in der vorliegenden Arbeit genauer besprochen.

Wie man sieht wird die Vakuum-UV-Emission bei den Methan- und Äthan-Derivaten beobachtet, wenn sich mindestens zwei Cl-Atome am gleichen C-Atom befinden. Keine Vakuum-UV-Emission erhält man, wenn die Cl-Atome an verschiedenen C-Atomen sind (Äthan- und Äthen-Derivate). Da vermutet wurde, daß die Vakuum-UV-Emission von angeregten Cl_2-Molekülen stammt, war die Untersuchung von molekularem Chlor von besonderem Interesse, doch es wurden keine Emissionen von Cl_2 beobachtet.
Ein Grund ist möglicherweise der sehr niedrige Absorptionskoeffizient von Cl_2 bei der Laserwellenlänge. Aus dem Absorptionsspektrum von Roxlo und Mandl [156] erhält man $\sigma_{193}(Cl_2)=1\times10^{-21}cm^2$.

Im UV-Bereich wurden bei der Photolyse der halogenierten Kohlenwasserstoffe weitere Emissionen gefunden, die sich auf angeregte und CCl- und CH-Radikale, sowie Cl_2-Moleküle zurückführen lassen. Auch mit $COCl_2$ und $SOCl_2$ wurden UV-Emissionen beobachtet.

Eine mögliche Zuordnung der Cl_2-Emissionen konnte mit Hilfe theoretisch berechneter Potentialkurven [7] vorgenommen werden, die während der hier durchgeführten Arbeiten veröffentlicht wurden. Das Ergebnis dieser "ab-initio"-Rechnungen ist in Abb. V.1 gezeigt. Peyerimhoff und Buenker [7] lassen bei ihrem Ansatz Spin-Bahn-Wechselwirkungen im Cl_2-Molekül außer acht und behandeln das Cl_2-Molekül in Russel-Saunders-Kopplung (Hund'scher Fall (a)). Ob diese Annahme für Cl_2 gerechtfertigt ist, müssen spätere Experimente zeigen. Peyerimhoff und Buenker [7] geben die Genauigkeit ihrer Berechnung mit 0,1-0,2 eV an. Leider wurden nicht alle angeregten Triplett-Zustände des Cl_2-Moleküls gerechnet, so daß die gezeigten Triplett-Kurven (Abb. V.1) nur eine Auswahl darstellen [7]. Die Bezeichnung der angeregten Zustände wird in der vorliegenden Arbeit übernommen.

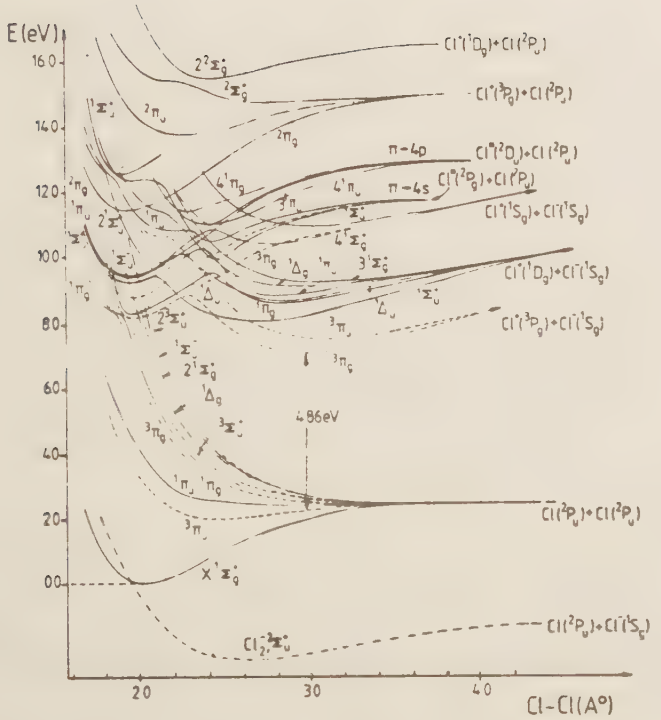


Abbildung V.1 : Berechnete Potentialkurven von Cl_2 (nach Peyerimhoff und Buenker [7]).

Man erkennt in Abb. V.1 neben dem X $^1\Sigma_g^+$ - Grundzustand und dem schwach gebundenen 1 $^3\Pi_u$ - Zustand ($B(O_u^+)$), eine Vielzahl von angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen, die häufig Doppelminima aufweisen. Diese Doppelminima entstehen durch Wechselwirkung von Rydberg- und Valenz-Zuständen. Die Valenz-Zustände führen zu ionischen Dissoziationsprodukten, ihre breiten Minima liegen bei etwa 2,6 - 3Å [7].

Der abstoßende Kurventeil kreuzt die anziehende Potentialkurve der Rydberg-Zustände, die schmale Minima bei 1,8 - 2Å aufweisen. Bei gleicher Symmetrie führt die "verbotene" Kreuzung der Potentialkurven zu starken Wechselwirkungen, bei denen die auffälligen Doppelminima entstehen [7].
Die Unterschiede im Absorptions- und Emissionsspektrum von Cl_2 können mit Hilfe dieser Doppelminima erklärt werden. Absorption aus dem X $^1\Sigma_g^+$ - Grundzustand führt zu angeregten Zuständen im inneren Minimum. Die Struktur der Absorptionsbanden spiegelt entsprechend die Form des inneren Minimums wieder. Emission kann aus dem äußeren Minimum erfolgen. Dabei werden bevorzugt hohe Vibrationsniveaus im Grundzustand erreicht. Das Emissionsspektrum kann sich daher ganz erheblich vom Absorptionsspektrum unterscheiden.

Im Bereich der vermiedenen Kurvenkreuzung (2 - 2,5 Å) liegt ein meist flaches Maximum. Bei Emission oder Absorption in dieser Region wird die Struktur der Spektren sehr unregelmäßig sein und keine einfache Identifizierung erlauben, da sich das elektronische Übergangsmoment stark mit dem Kernabstand ändert [7].
Neben den Vorhersagen der Theorie [7] konnten Vergleiche mit anderen experimentellen Arbeiten durchgeführt werden, die sich mit der ArF-Laser-Photolyse halogenierter Methane [157-163], bzw. mit der Anregung von Cl_2 durch Synchrotron-Strahlung [164-166] befaßten. Darauf wird noch genauer eingegangen.

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Emissionen entstanden spontan mit dem Laserblitz. Die angeregten Bruchstücke sind wahrscheinlich primäre Photolyseprodukte und nicht durch Sekundärreaktionen entstanden. Unter dem Begriff Sekundärreaktion werden alle anderen Bildungsmöglichkeiten angeregter Fragmente zusammengefaßt. Darin enthalten sind z.B. die Weiteranregung von Primärprodukten der Photolyse, die Rekombination angeregter Cl-Atome zu Cl_2^*, oder Abstraktionsreaktionen mit dem Muttermolekül, wobei angeregte Radikale oder Moleküle entstehen können.
Strahlungslebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen angeregten Zustände konnten im Vakuum-UV- und UV-Bereich nicht bestimmt werden, da die Zeitauflösung nicht ausreichte. Bei Drücken zwischen 0,1 und 0,2 Torr betrug die Lebensdauer der angeregten Spezies weniger als 30 ns.
Die Vakuum-UV-Emission entsteht durch Absorption von mindestens zwei Laserphotonen. Angesichts der Tatsache, daß die Fluoreszenz bei kürzeren Wellenlängen als das anregende Laserlicht beobachtet wird, ist dies nicht überraschend. Auch für die meisten UV-Emissionen wird eine quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität gefunden. Die Bildung der angeregten Photolysebruchstücke durch Zwei-Photonenabsorption wird dikutiert.

V.2. CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2

Bevor auf die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eingegangen wird, sollen kurz die möglichen Reaktionsprodukte der Halomethanphotolyse zusammen mit der benötigten Energie [1,71,167,168] vorgestellt werden (Tabelle V.2-4).

Tabelle V.2 : Mögliche Photolysereaktionen bei der ArF-Laserphotolyse von CCl_4 (nur spinerlaubte Reaktionen berücksichtigt).

Reaktion	Energie E/eV	thermodyn. Grenzw./nm	
$CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$	3,08	402,4	(V.
$\rightarrow CCl_2 + Cl_2$	3,45	359,2	(V.
$\rightarrow CCl_2 + Cl + Cl$	5,97	207,8	(V.
$\rightarrow CCl + Cl_2 + Cl$	7,45	166,3	(V.
$\rightarrow CCl + 3\ Cl$	9,97	124,4	(V.
$\rightarrow CCl_2^* + Cl_2$	6,71	184,7	(V.
$\rightarrow CCl^* + Cl_2 + Cl$	11,91	104,1	(V.1
$\rightarrow CCl_2 + Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$	11,60	106,8	(V.1
$\rightarrow CCl_2 + Cl_2(2\ ^1\Pi_g)$	12,14	102,2	(V.1

Tabelle V.3 : Mögliche Photolysereaktionen bei der ArF-Laserphotolyse von $CHCl_3$ (nur spinerlaubte Reaktionen berücksichtigt).

Reaktion		Energie E/eV	thermodyn. Grenzw./nm	
$CHCl_3$	$\rightarrow CHCl_2 + Cl$	3,28	378,2	(V.13)
	$\rightarrow CHCl + Cl_2$	4,54	273,3	(V.14)
	$\rightarrow CHCl + Cl + Cl$	7,04	176,0	(V.15)
	$\rightarrow CCl_2 + HCl$	2,57	482,6	(V.16)
	$\rightarrow CCl_2 + H + Cl$	7,02	176,6	(V.17)
	$\rightarrow CCl + HCl + Cl$	6,53	189,9	(V.18)
	$\rightarrow CCl + H + Cl_2$	8,49	146,0	(V.19)
	$\rightarrow CCl + H + 2\,Cl$	11,00	112,7	(V.20)
	$\rightarrow CH + Cl_2 + Cl$	8,48	146,2	(V.21)
	$\rightarrow CH + 3\,Cl$	10,98	112,9	(V.22)
	$\rightarrow CHCl + Cl_2(1\,^1\Sigma_u^+)$	12,60	99,4	(V.23)
	$\rightarrow CHCl + Cl_2(2\,^1\Pi_g)$	12,80	96,8	(V.24)
	$\rightarrow CH(A\,^2\Delta) + Cl_2 + Cl$	11,36	109,0	(V.25)
	$\rightarrow CH(B\,^2\Sigma) + Cl_2 + Cl$	11,66	106,3	(V.26)
	$\rightarrow CH(C\,^2\Sigma) + Cl_2 + Cl$	12,42	99,8	(V.27)
	$\rightarrow CCl(A\,^2\Delta) + HCl + Cl$	11,03	112,4	(V.28)
	$\rightarrow CCl(A\,^2\Delta) + H + Cl_2$	12,95	95,7	(V.29)
	$\rightarrow CCl(A\,^2\Delta) + H + 2\,Cl$	15,46	80,2	(V.30)

Tabelle V.4 : Mögliche Photolysereaktionen bei der ArF-Laserphotolyse von CH_2Cl_2 (nur spinerlaubte Reaktionen berücksichtigt).
* $^1CH_2$, $^3CH_2$ und $^1Cl_2$ bezeichnen jeweils die energetisch niedrigsten Zustände.

Reaktion	Energie E/eV	thermodyn. Grenzw./nm	
$CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl + Cl$	3,53	350,8	(V.31)
$\rightarrow {}^1CH_2 + {}^1Cl_2$	5,32	233,2	(V.32) *
$\rightarrow {}^1CH_2 + 2\,Cl$	7,82	158,5	(V.33) *
$\rightarrow CHCl + HCl$	3,50	354,7	(V.34)
$\rightarrow CHCl + H + Cl$	7,96	155,7	(V.35)
$\rightarrow CCl_2 + H_2$	3,45	359,2	(V.36)
$\rightarrow CCl_2 + 2\,H$	7,97	155,6	(V.37)
$\rightarrow CH + HCl + Cl$	7,44	166,7	(V.38)
$\rightarrow CH + H + Cl$	9,40	131,9	(V.39)
$\rightarrow CH + H + 2\,Cl$	11,90	104,2	(V.40)
$\rightarrow CCl + H_2 + Cl$	7,40	167,6	(V.41)
$\rightarrow CCl + HCl + H$	7,49	165,5	(V.42)
$\rightarrow CCl + 2\,H + Cl$	11,92	104,0	(V.43)
$\rightarrow {}^3CH_2 + Cl_2(B\ {}^3\Pi_u)$	6,98	177,7	(V.44) *
$\rightarrow {}^3CH_2 + Cl_2(E\ {}^3\Pi_g)$	12,04	102,8	(V.45) *
$\rightarrow {}^3CH_2 + Cl_2(2\ {}^3\Pi_u)$	12,51	99,1	(V.46) *
$\rightarrow {}^1CH_2 + Cl_2(1\ {}^1\Sigma_u^+)$	13,38	92,7	(V.47) *
$\rightarrow {}^1CH_2 + Cl_2(2\ {}^1\Pi_g)$	13,92	89,1	(V.48) *
$\rightarrow CCl(A\ {}^2\Delta) + H_2 + Cl$	11,86	104,5	(V.49)
$\rightarrow CCl(A\ {}^2\Delta) + HCl + H$	11,95	103,8	(V.50)
$\rightarrow CCl(A\ {}^2\Delta) + 2\,H + Cl$	16,38	75,7	(V.51)
$\rightarrow CH\ (A\ {}^2\Delta) + HCl + Cl$	10,32	120,1	(V.52)
$\rightarrow CH\ (B\ {}^2\Sigma) + HCl + Cl$	10,63	116,6	(V.53)
$\rightarrow CH\ (C\ {}^2\Sigma) + HCl + Cl$	11,38	109,0	(V.54)
$\rightarrow CH\ (A\ {}^2\Delta) + Cl_2 + H$	12,28	101,0	(V.55)
$\rightarrow CH\ (B\ {}^2\Sigma) + Cl_2 + H$	12,59	98,5	(V.56)
$\rightarrow CH\ (C\ {}^2\Sigma) + Cl_2 + H$	13,34	92,9	(V.57)
$\rightarrow C\ ({}^1P_1) + 2\,HCl$	14,12	87,8	(V.58)
$\rightarrow C\ ({}^1P_1) + H_2 + Cl_2$	16,03	77,4	(V.59)

Auf die Bedeutung der einzelnen Reaktionen, besonders bei der Bildung angeregter Bruchstücke wird noch eingegangen. Vorher sollen die experimentellen Befunde besprochen werden.

Bei der Photolyse von Tetrachlorkohlenstoff, Trichlormethan und Dichlormethan mit dem ArF-Laser wurde eine kontinuierlich erscheinende Emission im Vakuum-UV-Bereich beobachtet [5]. Abb. V.2 zeigt die entsprechenden Spektren, die mit der Photomultiplier-Gitter-Kombination Nr.1 und einer Auflösung von 3,4 nm aufgenommen wurden. Da die Quantenausbeute des Photomultipliers bei Wellenlängen um 200 nm stark abnimmt ist das langwellige Ende der Spektren (bei $\lambda \approx 200 \pm 2$ nm) nicht zu erkennen. Das kurzwellige Ende der Spektren ist für CCl_4 (142 ± 3 nm) und $CHCl_3$ (143 ± 3 nm) praktisch gleich. Bei CH_2Cl_2 reicht das Spektrum bis etwa 153 ± 4 nm. Das breite Maximum der Spektren liegt bei etwa 170 nm. Da die Spektren mit geringer Auflösung registriert wurden, ist keine Struktur zu erkennen. Spektren mit höherer Auflösung konnten nur für CCl_4 versuchsweise registriert werden, da die Intensität sehr stark zurückgeht. Man kann vermuten, daß eine Vielzahl von zum Teil überlagerten Banden die Vakuum-UV-Emission bildet.
Es ist wahrscheinlich, daß die beobachtete Emission für die drei Substanzen vom gleichen angeregten Photolysebruchstück stammt, bzw. daß der gleiche obere Zustand emittiert.

CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 enthalten gemeinsam die CCl_2-Gruppe. Wenn man annimmt, daß die Vakuum-UV-Emission in allen drei Fällen durch das gleiche Bruchstück entsteht, kommen CCl_2, CCl oder Cl_2 als Emitter in Frage.
Von CCl_2 ist im Vakuum-UV bislang keine Emission bekannt. CCl-Radikale können bei der Photolyse von CCl_4 durch Absorption von 2 Laserphotonen entstehen (Rk V.7 und 8). Ebenso wurden bei $CHCl_3$ (Rk V.18,19,20) und CH_2Cl_2 (Rk V.41,42,43) mehr als ein Laserphoton benötigt um CCl-Radikale im Grundzustand zu bilden. Die notwendige Anregungsenergie für die Vakuum-UV-Emission (ca.65.000 cm^{-1}) erfordert auch mehr als ein Laserphoton. Will man daher die Vakuum-UV-Emission einem angeregten CCl-Radikal zuordnen, sind energetisch mindestens drei Laserphotonen nötig.

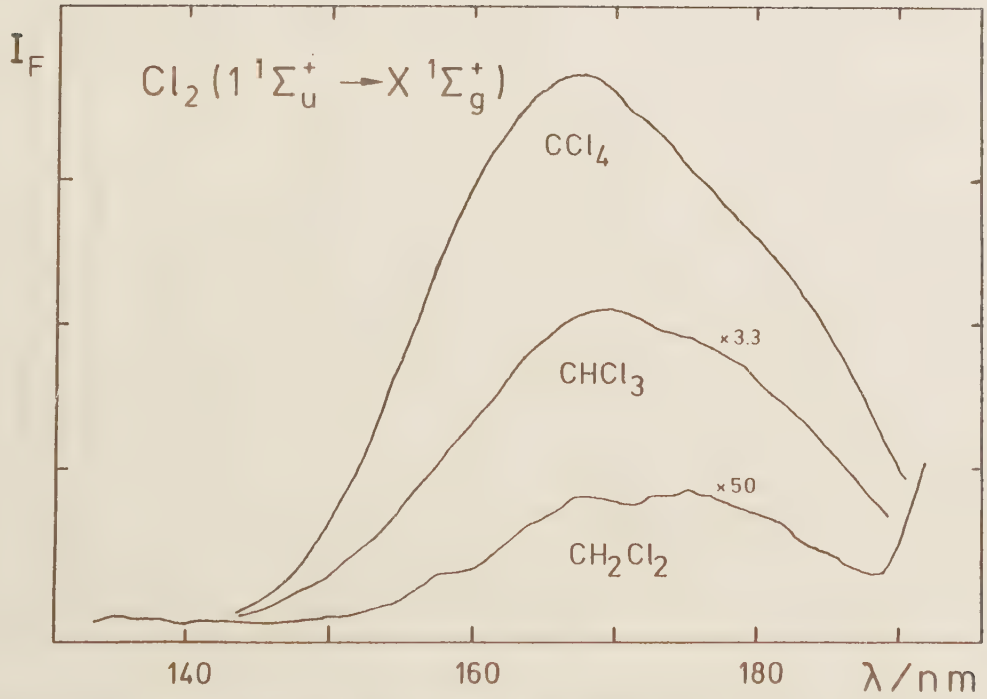


Abbildung V.2 : Vakuum-UV-Spektren bei der Photolyse von 0,2 Torr CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 mit einem ArF-Laser (Auflösung 3,4 nm).

Die beobachtete quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität im Vakuum-UV von der Laserintensität deutet auf einen Zwei-Photonenprozeß hin. Außerdem ist bei der Photolyse von CH_3Cl eine CCl-Emission im Vakuum-UV energetisch mit mindestens drei Laserphotonen möglich. Bei der Photolyse von CH_3Cl wurde keine Vakuum-UV-Emission beobachtet. Man muß daraus folgern, daß angeregte CCl-Radikale sehr wahrscheinlich nicht für die Vakuum-UV-Emission bei der Photolyse von CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 verantwortlich sind. Damit bleiben angeregte Cl_2-Zustände als Emitter im Vakuum-UV übrig.

Die Bandenzuordnung mit Hilfe der berechneten Cl_2-Potentialkurven [7] ergab als oberen Zustand den $1\,^1\Sigma_u^+$-Zustand, in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln $g \leftrightarrow u$ und $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$. Die Emission erfolgt vermutlich aus dem breiten, äußeren Minimum der Potentialkurve und führt zu angeregten Vibrationsniveaus des Grundzustands. Das langwellige Ende des Spektrums bei $\lambda \approx 200$ nm stimmt mit den berechneten Potentialkurven überein [7]. In der vorliegenden Arbeit werden keine Emissionen unterhalb von 142 nm beobachtet.

Bei der Anregung von Cl_2/Edelgas-Gemischen mit Synchrotronstrahlung [164-166], wurde ebenfalls eine Vakuum-UV-Emission beobachtet, die dem Cl_2-Übergang $1\,^1\Sigma_u^+ \rightarrow X\,^1\Sigma_g^+$ zugeordnet wird. Wird Cl_2 mit Synchrotonstrahlung bei 135,4 nm angeregt, so finden Le Calve et al.[165] eine Cl_2-Emission von 135-200 nm, die sie einem angeregten $^1\Sigma_u^+$-Zustand (135-185 nm) und einem $^1\Pi_u$-Zustand (185-200 nm) zuordnen. Unter Berücksichtigung der Cl_2-Potentialkurven [7] und neuerer Untersuchungen von Moeller et al.[166] ist die Identifizierung des $^1\Pi_u$-Zustands fraglich. Vielmehr scheint das langwellige Ende der Vakuum-UV-Emission bei $\lambda \approx 200$ nm ebenfalls vom $^1\Sigma_u^+$-Zustand zu stammen, wobei bevorzugt die Abstrahlung vom äußeren Rand des Minimums erfolgt[166]. Die Potentialkurven des angeregten Zustands und des Grundzustands verlaufen für Kernabstände zwischen 2,8 und 3,2 Å praktisch parallel [7], so daß es im Spektrum zu einer Bandenkante bei etwa 200 nm kommt, da sich die Vibrationsübergänge in diesem Bereich häufen.

Diese Kante wird in der vorliegenden Arbeit bei Verwendung eines UV-empfindlichen Photomultipliers beobachtet, denn die Empfindlichkeit des Vakuum-UV-Photomultipliers war bei λ= 200 nm zu gering (siehe spätere Abb.).
Eine andere Möglichkeit, die Kante bei 200 nm zu deuten, wird von Haaks [169] diskutiert. Wenn der angeregte Cl_2-Zustand selektiv in einem Vibrationsniveau gebildet wird, so sind sog. "bound-free"-Übergänge in das Dissoziationskontinuum des Cl_2-Grundzustands möglich, wie von Mulliken [170] am Beispiel des I_2-Moleküls nachgewiesen wurde.
In der vorliegenden Arbeit werden die angeregten Cl_2-Moleküle sehr wahrscheinlich mit einer gewissen Vibrationsverteilung in der äußeren Potentialmulde des $1\,^1\Sigma_u^+$-Zustands gebildet. Es kann daher nicht ohne weitere Experimente entschieden werden, welche der beiden Erklärungen hier zutrifft.
Moeller et al.[166] regen Cl_2 mit Synchrotronstrahlung an und beobachten das Spektrum in Absorption und Emission mit sehr viel besserer Auflösung als in der vorliegenden Arbeit. Bei einer Anregungswellenlänge von 136 nm erhalten Moeller et al. [166] praktisch das gleiche Emissionsspektrum wie Le Calve et al. [165] bei 134,5 nm. Beide Spektren stimmen sehr gut mit dem erwarteten Spektrum aufgrund der berechneten Potentialkurven überein [166].
Die Lebensdauer des $1\,^1\Sigma_u^+$-Zustands von Cl_2 wird von Le Calve et al. [165] mit 3 ns angegeben. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit aufgrund der nicht ausreichenden Zeitauflösung nicht überprüft werden.

Die charakteristischen Merkmale der Cl_2-Emissionen sind für CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 in Tabelle V.5 zusammengefaßt.

Tabelle V.5 : Vergleich der $Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+)$-Emission im Vakuum-UV bei der ArF-Laser-Photolyse von CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2.

Molekül	σ_{193} [a] ($\times 10^{-19}$ cm^2)	relat. Int. bei 168 nm	Zahl der Laserphot. n	kurzwellige Grenze der Emission exp.	kurzwellige Grenze der Emission berechnet [b]
CCl_4	9,0	250	2,0	142±3	132,2±3,3
$CHCl_3$	8,3	60	2,0	143±3	149,6±8
CH_2Cl_2	3,7	1	2,0	153±4	165 ±4

a) Absorptionskoeffizienten aus [171-174]

b) Thermodynamische Daten aus 1,71,167,168)

Die Absorptionskoeffizienten im UV- und Vakuum-UV-Bereich wurden mehrfach in guter Übereinstimmung bestimmt [171-174]. Obwohl sie sich für CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 um nicht mehr als einen Faktor drei unterscheiden, werden die Cl_2-Spektren mit sehr verschiedenen Intensitäten beobachtet (dritte Spalte). Vermutlich hängt die Intensität der Cl_2-Emissionen vom Bildungsprozeß ab. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität (vierte Spalte) zeigt Abb. V.3. Der angeregte Cl_2-Zustand ($1\ ^1\Sigma_u^+$) wird in allen Fällen durch mehr als ein Laserphoton gebildet. Bei CCl_4 ist die Bildung von Cl_2 ($1\ ^1\Sigma_u^+$) in einem Zwei-Photonenprozeß möglich (Rk V.11), bei der $CHCl_3$-Photolyse ebenfalls (Rk V.23), nur für CH_2Cl_2 sind energetisch mehr als zwei Laserphotonen nötig, um $Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$ zu bilden (Rk V.47).

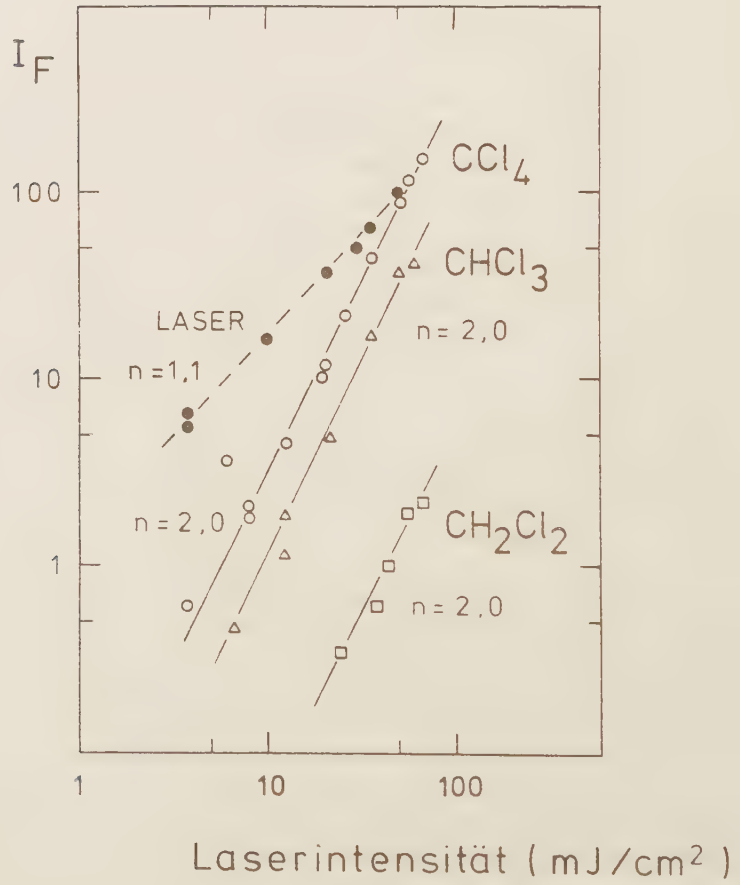


Abbildung V.3 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der Cl_2-Emission im Vakuum-UV von der Laserintensität (gemessen bei 165 nm) (o CCl_4, □ $CHCl_3$, △ CH_2Cl_2, • Laserstreulicht).

In der letzten Spalte von Tabelle V.5 werden die experimentell bestimmten kurzwelligen Grenzen der Cl_2-Emissionen von CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 mit den thermodynamisch berechneten Grenzwellenlängen für einen Zwei-Photonenprozeß verglichen.
Unter der Voraussetzung, daß die Spinerhaltungsregel bei der Photodissoziation gültig ist, sind zwei Kanäle denkbar, bei denen neben Cl_2 ein Carben entsteht, so z.B.

$$CH_2Cl_2(\tilde{X}\ ^1A) + h\nu_L \rightarrow CH_2(\tilde{X}\ ^3B_1) + Cl_2(^3\Sigma,\ ^3\Pi) \qquad (V.61)$$

$$\rightarrow CH_2(\tilde{a}\ ^1A_1) + Cl_2(^1\Sigma,\ ^1\Pi) \qquad (V.62)$$

Beim CH_2 liegt der $^1A_1$-Zustand etwa 8,5±0,8 kcal/mol über dem $^3B_1$-Grundzustand [175-179]. Zur Bildung von Cl_2 im Grundzustand nach Rk V.62 sind 5,32 eV erforderlich. Wenn man annimmt, daß die restliche Energie der beiden Laserphotonen (7,5 eV) selektiv zur elektronischen Anregung von Cl_2 verbraucht wird, so erhält man die kurzwellige Grenze von 165 nm für die Cl_2-Emission bei CH_2Cl_2.
Dieser Wert stimmt nicht mit der experimentell bestimmten Grenze von 153±4 nm überein. Welche Gründe für diese Diskrepanz sind denkbar? Zunächst könnte man vermuten, daß es sich bei der Bildung von $Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$ aus CH_2Cl_2 um einen Drei-Photonenprozeß handelt, bei dem ein Absorptionsschritt gesättigt ist. Dies würde die beobachtete Emission bis 153 nm erklären.
Zweitens könnte die Singulett-Triplettaufspaltung des Methylenradikals zu groß bestimmt worden sein. Allerdings ist gerade dieser Wert in letzter Zeit von mehreren Gruppen in guter Übereinstimmung bestimmt worden.
Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Wert von 8,5 kcal/mol [177] erscheint daher gerechtfertigt. Drittens könnte die Vakuum-UV-Emission nicht von einem Singulett-Zustand stammen, sondern von einem Triplett-Zustand. Energetisch ist die Bildung von Cl_2 ($E\ ^3\Pi_g$ oder $2\ ^3\Pi_u$) mit zwei Laserphotonen erlaubt (Rk V.45, V.46). Dabei wird das äußere Minimum der Potentialkurve bei etwa 3Å bevölkert [7]. Wenn man annimmt, daß die Cl_2-Moleküle die gesamte Überschußenergie (0,8 eV für $E\ ^3\Pi_g$ bzw. 0,3 eV für $2\ ^3\Pi_u$) besitzen, sind keine spinerlaubten Übergänge im Vakuum-UV möglich.

Die entsprechenden Emissionen ($E\ ^3\Pi_g \rightarrow B\ ^3\Pi_u$, $^3\Sigma_u^+$ bzw. $2\ ^3\Pi_u \rightarrow 1\ ^3\Pi_g$) liegen bei Wellenlängen $\lambda > 210$ nm, wenn man von den berechneten Potentialkurven [7] ausgeht (Abb. V.1). Die inneren Potentialminima von $E\ ^3\Pi_g$ und $2\ ^3\Pi_u$ liegen ca. 10.000 cm^{-1} höher [7] und sind nicht mit zwei Laserphotonen erreichbar.

Eine weitere Möglichkeit, die Vakuum-UV-Emission bei der CH_2Cl_2-Photolyse zu erklären, ist die Ausnahme einer spinverbotenen Emission von einem Triplett-Zustand zum $X\ ^1\Sigma_g^+$ - Grundzustand. Nach den Auswahlregeln ($g \leftrightarrow u$) kommt dafür eigentlich nur der $2\ ^3\Pi_u$ -Zustand in Betracht. Wenn man wiederum annimmt, daß die Überschußenergie von zwei Laserphotonen (0,3 eV nach Rk V.46) im Cl_2^*-Fragment verbleibt, so kann die kurzwellige Grenze des Übergangs $2\ ^3\Pi_u \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ aus Abb. V.1 bestimmt werden. Man erhält $\lambda = 200$ nm. Dieser Wert ist sehr viel größer als die experimentelle Grenze bei 153 nm.

Schließlich ist es wenig wahrscheinlich, daß eine Verunreinigung wie z.B. CCl_4 oder $CHCl_3$ aus vorangegangenen Experimenten die Vakuum-UV-Emission bei der CH_2Cl_2-Photolyse vortäuscht. In diesem Fall hätte die kurzwellige Grenze ebenfalls bei $\lambda = 142$ nm liegen müssen.

Man muß daher annehmen, daß die Bildung des angeregten Cl_2-Zustands bei der CH_2Cl_2-Photolyse durch mehr als zwei Laserphotonen erfolgt.

Bei der Photolyse von $CHCl_3$ können angeregte Singulett-Zustände von Cl_2 neben CHCl ($^1A_1$) entstehen (Rk V.23, V.24). Beim CHCl ist der Energieunterschied zwischen $^1A_1$ und $^3B_1$ gering [178,179]. Die π-Donor-Eigenschaften des Halogenatoms stabilisieren den Singulett-Zustand mehr als den Triplett-Zustand [178]. Rechnungen haben ergeben, daß der $^1A_1$-Zustand etwa 1,6 kcal/mol unter dem $^3B_1$-Zustand liegen sollte [179]. Da die Standardbildungsenthalpie von CHCl jedoch bislang nur grob abgeschätzt wurde ($\Delta H = 80 \pm 10$ kcal/mol), spielt diese geringe Differenz keine große Rolle [1].

Die berechnete kurzwellige Grenze stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit der experimentell ermittelten überein.

Demnach kann Cl_2 ($1\ ^1\Sigma_u^+$) durch einen Zwei-Photonenprozeß gebildet werden (Rk V.23), ebenso der $2\ ^1\Pi_g$-Zustand (Rk V.24).

Bei der Photolyse von CCl_4 kann Cl_2 ($1\ ^1\Sigma_u^+$ und $2\ ^1\Pi_g$) in einem Zwei-Photonenprozeß gebildet werden (Rk V.11, V.12). Beim mitgebildeten Dichlorcarben ist die Stabilisierung des $^1A_1$-Zustands noch ausgeprägter [178], die Energiedifferenz beträgt rund 13,5 kcal/mol [179]. Berechnete und experimentelle Grenzwellenlängen zeigen, daß Cl_2 nicht alle Überschußenergie erhält.
Durch welchen Mechanismus kann nun die Bildung von Cl_2 bei der Photodissoziation von halogenierten Methan erklärt werden?
Zwei mögliche Wege sind:

a) Photolyse der primär gebildeten Bruchstücke
   oder
b) sequentielle Absorption des zweiten Photons durch einen angeregten, dissoziativen Zustand des Muttermoleküls.

Der zweite Mechanismus wurde schon bei der Photolyse von NH_3, ND_3, N_2H_4, CH_3NH_2 und HN_3 (Kap. III) sowie NO_2 bzw. HNO_3 (Kap. IV) vorgeschlagen. Aus einleuchtenden Gründen wird die sequentielle Zwei-Photonenabsorption auch für die Halomethane favorisiert, denn im Falle der Photolyse von primär gebildeten Radikalen kann zumindest bei der Photolyse von CH_2Cl_2, das gebildete CH_2Cl-Radikal kein Cl_2^* abspalten. Wird ein weiteres Laserphoton von CH_2Cl absorbiert und das zweite Cl-Atom abgespalten, so ist die Bildung von angeregtem Cl_2^* nur durch eine Rekombinationsreaktion angeregter Cl-Atome zu erklären. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Cl_2-Emission spontan mit dem Laserblitz beobachtet wurde.
Die Photolysereaktion

$$CH_2Cl_2 + h\nu_L(193{,}3\ nm) \rightarrow {}^1CH_2 + Cl_2\ (X\ ^1\Sigma_g^+,\ v'') \qquad (V.32)$$

kann Cl_2 bilden, vermag aber nicht die beobachtete elektronische Anregung von Cl_2^*(≈8 eV) zu erklären.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß $Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+)$ aus Rk V.32 schwingungsangeregt entsteht und das zweite Laserphoton absorbiert:

$$Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+,\ v'') + h\nu_L(193{,}3\ nm) \rightarrow Cl_2^*\ (1\ ^1\Sigma_u^+) \quad (V.63).$$

Allerdings müßte die Schwingungsanregung mindestens bis etwa $v'' = 27$ reichen, um eine Anregung zum $1\ ^1\Sigma_u^+$-Zustand mit einem weiteren Laserphoton zu erklären.
Die Bildung von $Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+)$ erfordert bei CH_2Cl_2 5,32 eV, bei $CHCl_3$ 4,54 eV und bei CCl_4 3,45 eV.
Geht die restliche Energie des ersten Laserphotons (6,414 eV) in die Vibrationsanregung des Cl_2-Grundzustands, so sind für CCl_4 und $CHCl_3$ Niveaus $v'' \geq 27$ energetisch möglich. Nicht so für CH_2Cl_2; hier stehen nur 1,1 eV zur Anregung zur Verfügung, damit ist maximal $v'' = 17$ erreichbar. Erst mit dem dritten Laserphoton kann die erforderliche Energie erreicht werden. Die Weiter-Anregung von $Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+, v'')$ ist bei der Photolyse von Halomethanen eine denkbare Alternative zur sequentiellen Mehr-Photonenabsorption und sollte in Betracht gezogen werden. Der Mechanismus der Zwei-Photonenabsorption läßt sich für $CHCl_3$ wie folgt beschreiben:

$$CHCl_3 + h\nu_L \rightarrow CHCl_3^* \quad (V.64)$$

$$CHCl_3^* \rightarrow CHCl_2 + Cl \quad (V.65)$$

$$CHCl_3^* + h\nu_L \rightarrow CHCl_3^{**} \quad (V.66)$$

$$CHCl_3^{**} \rightarrow Cl_2^* + CHCl \quad (V.67)$$

Als Photolyseprodukte sind neben angeregtem Cl_2 auch CCl oder CH in angeregten Zuständen in einem Zwei-Photonenprozeß möglich Rk V.25-30). Welche Fragmente tatsächlich beobachtet werden zeigen die UV-Spektren. Auf denkbare Photolyseprodukte im Grundzustand soll hier nicht eingegangen werden, da nur angeregte Fragmente beobachtet werden können.
Hauptreaktion des angeregten Halomethans wird der Zerfall nach Rk V.65 sein, die Weiteranregung besitzt nur eine geringe Wahrscheinlichkeit.

Eine Abschätzung für CCl_4 soll zeigen mit welchen Cl_2-Konzentrationen etwa gerechnet werden kann:

$$[Cl_2^*]_o = \sigma_1\sigma_2 \cdot I_L^2 \cdot \frac{t_L\ [CCl_4]}{K_{prädiss.}} \qquad (V.68)$$

mit $I_L = 3{,}3\times10^{24}\ h\nu/cm^2s$

$t_L = 15$ ns

$[CCl_4] = 3\times10^{15}$ Molek/cm^3

$\sigma_1 = 9\times10^{-19} cm^2$

$\sigma_2 = 9\times10^{-18}\ cm^2$ (geschätzt)

$K_{prädiss} \geq 10^{12} s^{-1}$ (geschätzt)

Mit einer geschätzten Prädissoziationslebensdauer von $\tau \leq 1$ps und einem geschätzten Absorptionskoeffizienten σ_2 erhält man $\leq 4{,}3\times10^9$ angeregte Cl_2^*-Moleküle/cm^3 im Strahlengang des Lasers. Dies ist ca. zwei Größenordnungen weniger als für die starke NH($A\ ^3\Pi$)-Emission bei der NH_3-Photolyse abgeschätzt wurde. Tatsächlich werden die Cl_2-Emissionen verglichen mit NH schwach beobachtet und konnten nur mit niedriger Auflösung registriert werden.
Da sich die Absorptionskoeffizienten σ_1 von CCl_4 und $CHCl_3$ nicht stark unterscheiden, erhält man für die entsprechende Abschätzung bei $CHCl_3 \leq 4\times10^9$ Moleküle/cm^3. Dies stimmt nicht mit den beobachteten, relativen Fluoreszenzintensitäten (250:60) überein, so daß entweder die Absorptionskoeffizienten σ_2 oder die Prädissoziationslebensdauern stark voneinander abweichen. Bei der Photolyse von CH_2Cl_2 liegt vermutlich ein Drei-Photonenprozeß vor, der einen Vergleich mit CCl_4 und $CHCl_3$ nicht möglich macht.

Die Absorptionskoeffizienten σ_2 könnten für die beobachteten Intensitätsunterschiede zum Teil verantwortlich sein. Wahrscheinlich unterscheiden sich jedoch die Prädissoziationslebensdauern von CCl_4^* und $CHCl_3^*$ deutlich voneinander. Das beobachtete Intensitätsverhältnis von 250:60 zugunsten der CCl_4-Photolyse deutet an, daß möglicherweise die Prädissoziationslebensdauer mit der Zahl der Cl-Atome im Methan zunimmt.

Auf das teilweise recht komplizierte und nicht geklärte Löschverhälten der Vakuum-UV-Emission soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.
Die zahlreichen Cl_2-Potentialkurven in der Umgebung des $1\ \Sigma_u^+$ - Zustands ermöglichen sehr wahrscheinlich stoßinduzierte Übergänge in der Mannigfaltigkeit der angeregten Zustände. Diese Effekte sollten von der Art des Zusatzgases abhängen, so daß weitere Experimente helfen können, das komplizierte Löschverhalten aufzuklären.
Bei der Photolyse der Halomethane konnten im Bereich von 200-600 nm weitere Banden identifiziert werden. Abb. V.4 zeigt das Spektrum, das bei der Photolyse von CCl_4 beobachtet wurde. Das Spektrum wurde bei Drücken um 0,2 Torr registriert. Die Auflösung betrug etwa 1 nm.
Tabelle V.6 gibt die Wellenlängen und Zuordnung der einzelnen Banden an, die bei der CCl_4-Photolyse beobachtet werden. Sie sollen zunächst besprochen werden.

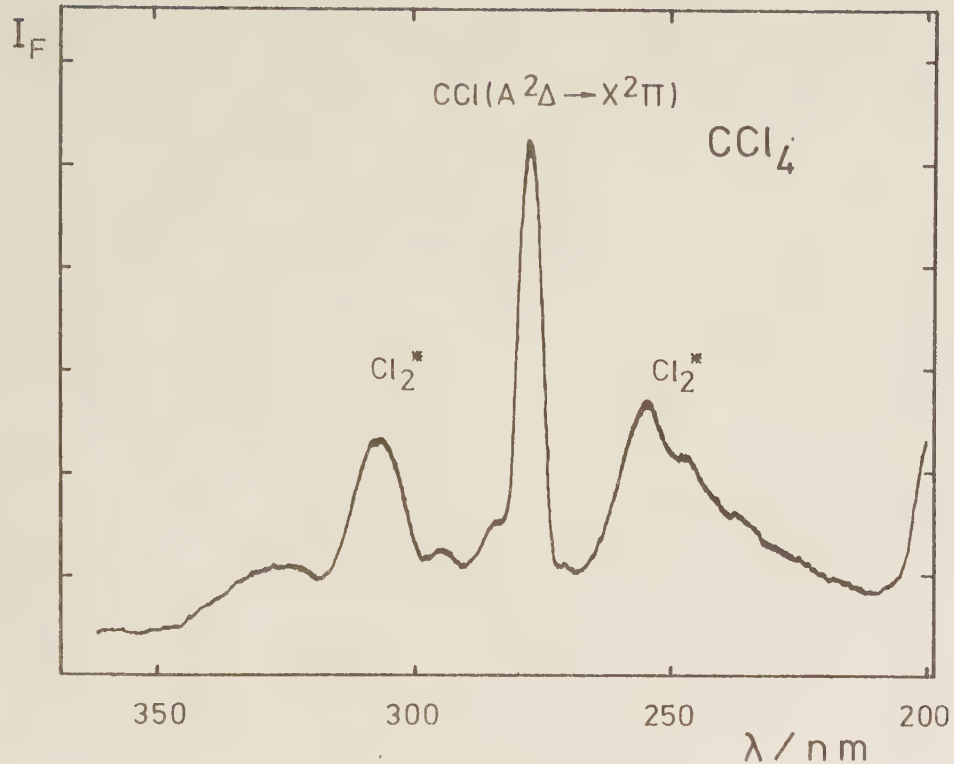


Abbildung V.4 : UV-Spektrum bei der Photolyse von 0,2 Torr CCl_4 mit einem ArF-Laser (Auflösung 1 nm).

Tabelle V.6 : Wellenlängen und Bandenzuordnung der beobachteten Emissionen bei der Photolyse von CCl_4 mit dem ArF-Laser.

λ/nm	Zuordnung	Übergang
200	$Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+)$	bound - bound
(230	$Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow 1\ ^1\Pi_g$	bound - free)
254	$Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow 2\ ^1\Sigma_g^+)$	bound - free
278	$CCl(A\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi)$	bound - bound
307	$Cl_2(2\ ^1\Pi_g \rightarrow 1\ ^1\Pi_u)$	bound - free

( ) Bande möglicherweise verdeckt vorhanden

Alle Emissionen entstehen spontan mit dem Laserblitz und sind recht kurzlebig ($\tau \leq$ 30 ns). Die Bande bei 200 nm stammt von der langwelligen Kante der Vakuum-UV-Emission, die bereits beschrieben wurde.
Die violettabschattierte Bande mit dem Maximum bei 254 nm kann vom gleichen angeregten Cl_2-Zustand wie die Vakuum-UV-Emission ($1\ ^1\Sigma_u^+$) stammen. Sie endet auf dem abstoßenden $2\ ^1\Sigma_g^+$-Zustand, so daß eine breite, kontinuierlich erscheinende Emission (bound-free) resultiert. Möglicherweise liegt bei 230 nm noch eine schwächere Bande ($1\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow 1\ ^1\Pi_g$), die mit der Bande bei 254 nm wegen der schlechten Auflösung im Spektrum eine Violettschattierung der Bande bei 254 nm vortäuscht.
Ishiwata et al. [180] beobachten im UV Banden bei 254 nm und 258 nm zusammen mit einem Linienspektrum um 230 nm. Sie regen Cl_2 mit einem Farbstofflaser (481-514 nm) an. In einem Drei-Photonenprozeß entstehen angeregte Cl_2-Zustände, wobei der $B\ ^3\Pi_u$ als Zwischenzustand das erste Photon absorbiert [180].

Die Absorption des zweiten und dritten Photons erfolgt simultan über einen virtuellen Zustand [180].
Ishiwata et al. [180] ordnen die emittierenden Zustände der Symmetriegruppe O_u^+ (Hund'scher Fall c) zu. Das entspricht den Termen $^3\Pi_u$, $^3\Sigma_u^-$ und $^1\Sigma_u^+$ (Hund'scher Fall a). Die von Ishiwata et al. [180] beobachteten breiten Banden bei 258 nm und 254 nm stammen von den Schwingungsniveaus v'=0 bzw. v'=1 des angeregten Ungerade-Zustands und führen wahrscheinlich zu abstoßenden Zuständen mit Gerade-Symmetrie [180].

Das Linienspektrum bei 230 nm wird von Ishiwata et al. [180] einer Emission in hohe Vibrationsniveaus des Cl_2-Grundzustands zugeordnet. Wird die Spinerhaltungregel befolgt, kommt nur der $^1\Sigma_u^+$ -Zustand als oberer Zustand in Frage. Das äußere Minimum ($r_e \approx 3$Å) dieses Zustands liegt nach Ishiwata et al. [180] bei etwa 60.000 cm^{-1}. Nach den Berechnungen von Peyerimhoff und Buenker [7] liegt das Minimum des $1\,^1\Sigma_u^+$ -Zustands ($r_e \approx 3$Å) bei etwa 65.000 cm^{-1}. Die Ergebnisse der Experimente von Le Calve et al. [165] und Moeller et al. [166] bestätigen die berechnete Potentialkurve des $1\,^1\Sigma_u^+$ -Zustands [7], so daß die diskrete Emission um 230 nm, die von Ishiwata et al. [180] beobachtet wird, sehr wahrscheinlich nicht vom $1\,^1\Sigma_u^+$ -Zustand stammt. Eine andere Erklärung des Linienspektrums wäre eine spinverbotene Emission von $^3\Pi_u$ oder $^3\Sigma_u^-$ zum Grundzustand. Bedauerlicherweise wurden $^3\Sigma_u^-$ -Zustände von Peyerimhoff und Buenker [7] nicht berechnet, so daß kein Vergleich möglich ist.

Neben der Zuordnung der UV-Banden an Hand der berechneten Potentialkurven [7] ($1\,^1\Sigma_u^+ \rightarrow 2\,^1\Sigma_g^+$, $1\,^1\Pi_g$) ist es auch möglich, die Zuordnung von Ishiwata et al. [180] zu übernehmen. Danach handelt es sich bei den Banden um 254 nm bzw. 258 nm um den Übergang von $^3\Pi_u$ oder $^3\Sigma_u^-$ zu einem abstoßenden Zustand, vermutlich $1\,^3\Pi_g$.

Diese Möglichkeit wird durch die Lebensdauermessungen von Le Calve et al. [165] gestützt. Danach beträgt die Strahlungslebensdauer der Vakuum-UV-Emission etwa τ_o=3 ns. Bei der Anregung von reinem Cl_2 mit der Synchrotronstrahlung beobachten sie [165] eine schwache Bande bei 258 nm mit einer Strahlungslebensdauer von τ_o=8 ns. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit kann man folgern, daß der angeregte Zustand der Vakuum-UV-Emission und der Bande bei 258 nm verschieden sind [165].

Es kann in der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachtete Bande bei 254 nm möglicherweise zum Teil von einer weiteren Triplett-Emission stammt. Es handelt sich dabei um den Übergang $2\,^3\Pi_g \rightarrow 1\,^3\Pi_u$ [7]. Dieser Übergang, in anderen Arbeiten auch $E\,^3\Pi_g \rightarrow B\,^3\Pi_u$ genannt, entspricht der bekannten Cl_2-Laseremission bei 258 nm [181]. Diese Emission wurde bei der Anregung von Chlor in Anwesenheit von Edelgasen (He, Ar) beobachtet [149,150,15 ohne daß jedoch der obere Zustand identifiziert werden konnte. Auch bei Zugabe von aktivem Stickstoff zu Cl_2 entsteht die Emission bei 258 nm [182]. Hays [181] regte 2 Torr Cl_2 in 9300 Torr He mit einem Elektronenstrahl an und beobachtete Laseroszillation um 258 nm (bound-flat-Übergang). Auch in der vorliegenden Arbeit wurden Edelgase zugegeben, um Löschprozesse zu untersuchen. Auf die Ergebnisse wird noch eingegangen.

Die breite Bande bei 307 nm wird ebenfalls einer Cl_2-Emission zugeordnet. In diesem Fall erfolgt die Emission vermutlich von der inneren Potentialmulde des $2\,^1\Pi_g$-Zustands ($r_e \approx 2$Å) zum abstoßenden $1\,^1\Pi_u$-Zustand (bound-free -Übergang).

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität wurde bei 200 nm, 254 nm und 307 nm für die verschiedenen Cl_2-Emissionen gemessen (Abb. V.5). Man erkennt, daß jeweils mehr als ein ArF-Laserphoton benötigt wird, um den emittierenden Zustand aus CCl_4 zu erzeugen.

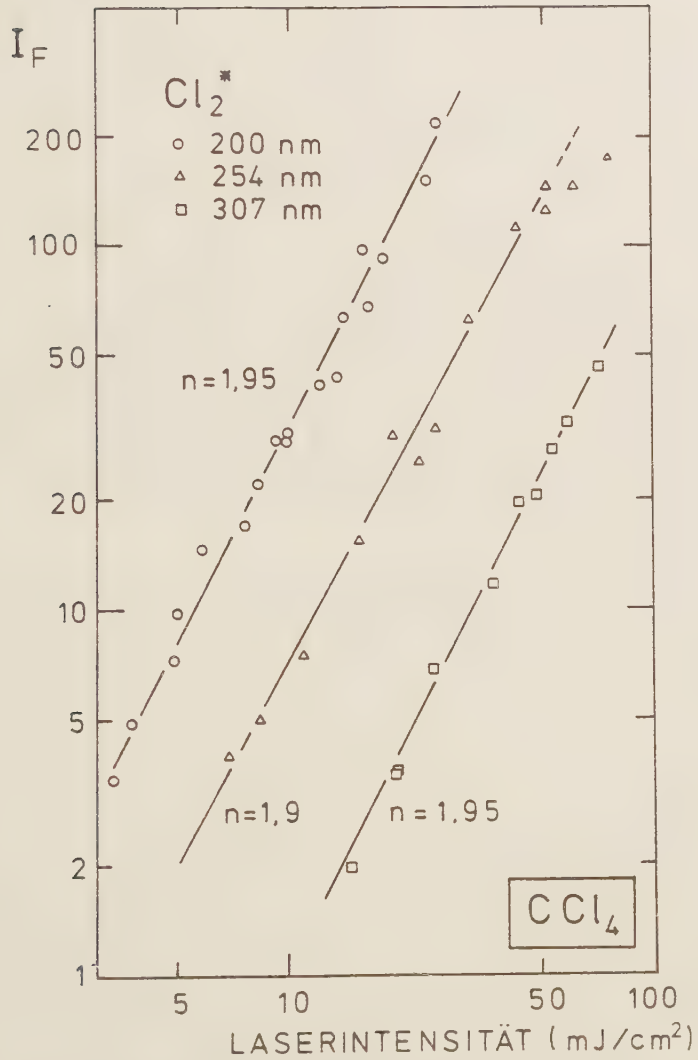


Abbildung V.5 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der Cl_2-Emissionen im UV von der Laserintensität (o 200 nm, Δ 254 nm, □ 307 nm).

Die Bande bei 278 nm wird dem CCl-Radikal zugeordnet [39]. Der bekannte $A\,^2\Delta \rightarrow X\,^2\Pi$-Übergang ist sehr diagonal [39]; d.h. die Vibrationsbanden mit v'=v'' besitzen Franck-Condon-Faktoren $q(v',v'')\approx 1$. Die Bildung des angeregten Zustands erfolgt durch Zwei-Photonenabsorption (Abb. V.6), wobei ca.1 eV Überschußenergie möglicherweise eine Vibrationsanregung im $A\,^2\Delta$-Zustand bewirken kann.
In der Bande bei 278 nm können daher außer dem (0,0)-Übergang auch Beiträge der (1,1)-, (2,2)- und höherer Übergänge enthalten sein. Zur weiteren Unterscheidung müßten Spektren mit besserer Auflösung registriert werden. Die Strahlungslebensdauer des angeregten $A\,^2\Delta$-Zustands von CCl wird mit τ_0=125 ns angegeben [183]. Da in der vorliegenden Arbeit Lebensdauern unter 30 ns bei etwa 0,2 Torr CCl_4 gemessen wurden, kann man annehmen, daß entweder höhere Vibrationsniveaus mit kürzerer Lebensdauer an der Emission beteiligt sind oder die Löschung durch CCl_4 sehr wirksam ist ($k_q \approx 5\times10^{-9}\,cm^3/s$).

Weitere Emissionen konnten im UV und im sichtbaren Bereich bis etwa 600 nm nicht nachgewiesen werden.

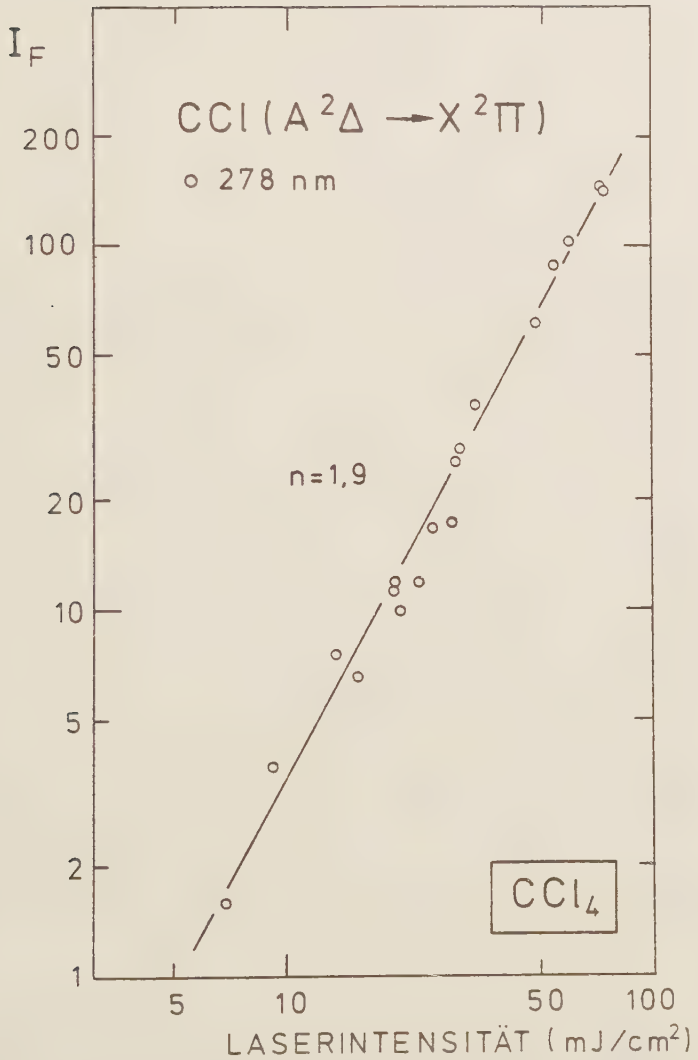


Abbildung V.6 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der CCl-Emission ($A\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi$) bei 278 nm von der Laserintensität.

Die Photolyse von CCl_4 mit einem fokussierten ArF-Laser wurde von Tiee et al. [158,162] untersucht. Sie beobachten die Fluoreszenzemissionen im UV und sichtbaren Bereich und finden die gleichen Emissionen wie in der vorliegenden Arbeit. Neben der CCl-Emission bei 278 nm ordnen sie die Peaks bei 306 nm und 255 nm angeregten Cl_2-Zuständen zu [162]. Eine genaue Identifizierung der emittierenden Cl_2-Zustände wird nicht gegeben, da die Cl_2-Potentialkurven [7] noch nicht bekannt waren. Der Peak bei 200 nm ist im Spektrum von Tiee et al. [162] vorhanden, wird aber nicht diskutiert.

Die quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserenergie wird von Tiee et al. [162] für die Bande bei 255 nm bestätigt. Mehr als zwei Photonen werden nach Tiee et al. [162] zur Bildung von $CCl(A\ ^2\Delta)$ benötigt (Rk V.10). Energetisch können zwei Photonen ausreichen, was auch in der vorliegenden Arbeit gefunden wird. Möglicherweise führen die veränderten Bedingungen im fokussierten Laserstrahl zu einer kombinierten Bildung von CCl in einem Drei-Photonenprozeß und einem Zwei-Photonenprozeß.

Tiee et al. [162] beobachten zusätzlich eine Emission von 380-650 nm bei der Photolyse von CCl_4, die sie nicht eindeutig zuordnen können. Möglicherweise stammt die Fluoreszenz von CCl_2 ($^1B_1 \rightarrow X\ ^1A_1$), [162] da bei der Photolyse von CCl_4 mit dem ArF-Laser CCl_2-Radikale im Grundzustand durch laserinduzierte Fluoreszenz nachgewiesen werden konnten [158].

Andere Emitter sind möglicherweise CCl_3 oder $Cl_2(B\ ^3\Pi_u \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+)$[16]

In der vorliegenden Arbeit wurde die Emission von 380-650 nm nicht beobachtet. Ob dies einer geringeren Nachweisempfindlichkeit oder dem nicht fokussierten Strahl in der vorliegenden Arbeit liegt, kann nicht beantwortet werden.

Wird dem Halomethan ein Edelgas (Ar oder Kr) zugesetzt, so beobachtet man im UV-Spektrum mehrere Effekte, wie ein UV-Spektrum für CCl_4 mit Kr-Zusatz zeigt (Abb. V.7).

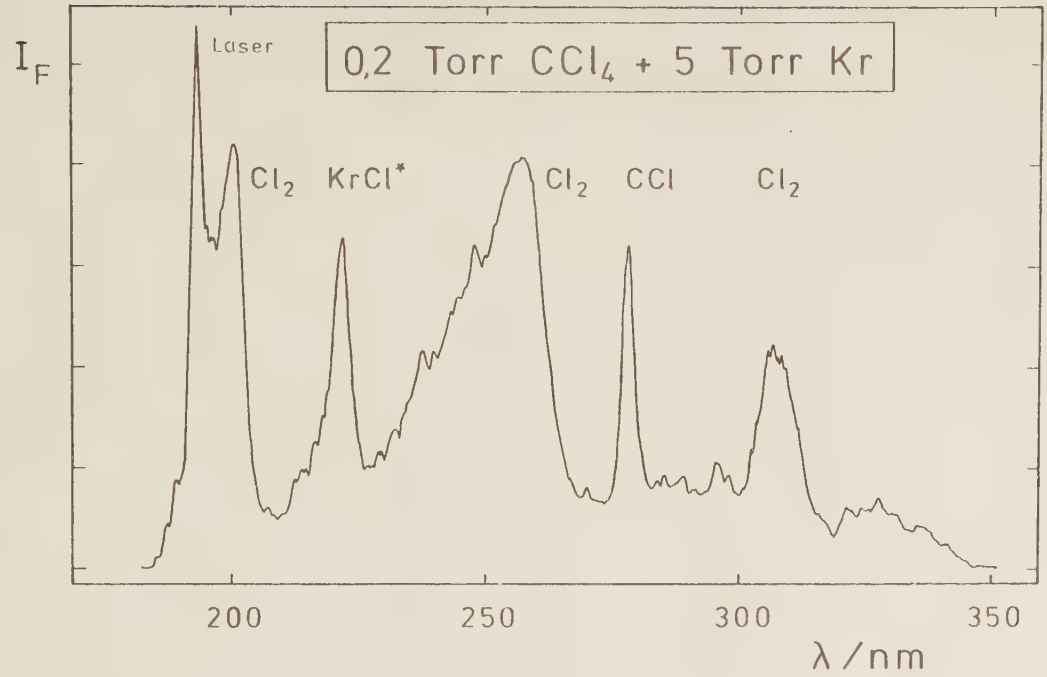


Abbildung V.7 : UV-Spektrum der Cl_2-Emissionen bei Kr-Zugabe. Zusätzliche Bande von KrCl* bei 222 nm.

1) Die Cl_2-Banden bei 230, 254 und 307 nm, sowie die CCl-Bande bei 278 nm, verlieren an Intensität. Bei Kr- oder Ar-Drücken bis 100 Torr werden sie fast völlig gelöscht.

2) Eine neue Bande bei 258 nm entsteht und wird auch durch hohen Kr- oder Ar-Druck nicht oder nicht wesentlich gelöscht. Diese Bande wird dem schon erwähnten Laserübergang ($2\ ^3\Pi_g \rightarrow 1\ ^3\Pi_u$, E → B) zugeordnet. Die primär gebildeten Singulett-Zustände von Cl_2 gehen sehr wahrscheinlich durch Stöße mit den Edelgasatomen in Triplett-Zustände über, deren Emission dann beobachtet wird.
Was wie eine Verschiebung des Bandenmaximums von 254 nm nach 258 nm erscheint, ist vermutlich eher die Löschung der Bande bei 254 nm, einer Singulett-Emission, und das Auftreten einer neuen Bande bei 258 nm, einer Triplettemission. Mit steigendem Edelgasdruck wird die Singulettemission schwächer und die Triplettemission stärker.

Eine ähnliche Beobachtung machten Okabe et al. [152] bei der Photolyse von $COCl_2$ mit Kr- und Xe-Lichtquellen im Vakuum-UV. Die dem Cl_2 zugeschriebenen Banden bei 306,3 nm und 246 nm werden mit N_2 (30 Torr) oder Ar (100 Torr) stark gelöscht, während die Bande bei 256,5 nm an Intensität zunimmt und das Maximum nach 258 nm verschiebt [152]. Okabe et al. [152] ordnen die Fluoreszenz bei 258 nm einem angeregten O_g^+-Zustand zu, der zum O_u^+-Zustand ($B\ ^3\Pi_u$) emittiert. Der angeregte O_g^+-Zustand liegt etwa 57.550 cm^{-1} über dem Cl_2-Grundzustand [152]. Nach den Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker [7] entspricht dies dem $E\ ^3\Pi_g$-Zustand, der etwa 57.000 cm^{-1} über dem Grundzustand liegt, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment [152]. Die Bande bei 306,3 nm ordnen Okabe et al. [152] einer Emission in einen abstoßenden Zustand zu, der zu zwei $Cl(^2P)$-Atomen dissoziiert. Dies stimmt mit der Zuordnung in der vorliegenden Arbeit überein.

3) Bei der Zugabe von Krypton wird eine neue Bande bei 222 nm beobachtet, die der Emission des $KrCl^*$-Excimers zugeordnet werden kann. Das Auftreten dieser Bande bei 222 nm ist ein sehr starker Hinweis darauf, daß angeregte Cl_2-Zustände bei der Photolyse von CCl_4 entstehen.
Wie Experimente mit Synchrotronstrahlung gezeigt haben [164,

erhält man die $KrCl^*$-Emission entweder durch die Reaktion

$$Kr^* + Cl_2 \rightarrow KrCl^* + Cl \qquad (V.69),$$

oder durch die Reaktion

$$Kr + Cl_2^* \rightarrow KrCl^* + Cl \qquad (V.70).$$

Da man davon ausgehen kann, daß Krypton die Laserstrahlung nicht absorbiert, ist Rk V.69 vermutlich sehr unwahrscheinlich. Folglich kann die $KrCl^*$-Emission nur durch Rk V.70 entstehen, so daß auf das Vorhandensein von angeregten Cl_2^*-Molekülen als Photolyseprodukt geschlossen werden kann.

Die Bildung von $KrCl^*$ nach Rk V.70 benötigt eine Energie von ca 65.000 cm^{-1}, die vom Cl_2^*-Molekül aufgebracht werden muß. Dieser Betrag ist bei der ArF-Laserphotolyse von CCl_4 mit zwei Photonen möglich, denn die Überschußenergie beträgt ca.75.000 cm^{-1}. Die Beobachtung der $KrCl^*$-Emission zeigt, daß diese Überschußenergie zum überwiegenden Teil vom Cl_2-Photolysefragment aufgenommen worden ist.

Die Beobachtung der Triplett-Emission bei 258 nm durch Zugabe von Edelgasen wird von einigen neueren Arbeiten bestätigt [165,166,180].

Wird dem System (1 Torr Cl_2) ein Edelgas (100 Torr Ar) zugesetzt, so finden Ishiwata et al.[180] eine breite, violettschattierte Bande mit einem Maximum bei 258 nm. Sie vermuten, daß eine stoßinduzierte Bildung des $E\,^3\Pi_g$-Zustands erfolgt, der dann emittiert[180].
Dies entspricht den Beobachtungen von Okabe et al.[152] und Le Calve et al.[165].
Bei der Anregung von Cl_2 mit Synchrotronstrahlung wird in reinem Chlor eine schwache Emission bei 258 nm beobachtet[165], die direkt nach der Anregung auftritt. Die Strahlungslebensdauer wird von Le Calve et al.[165] mit 8 ns angegeben. Werden Cl_2-Edelgasmischungen mit Synchrotronstrahlung angeregt, beobachten Le Calve et al.[165] ebenfalls eine Emission bei 258 nm, die zeitverzögert auftritt und eine Strahlungslebensdauer von 16 ns besitzt. Dies stützt die Vermutung, daß eine stoßinduzierte Bildung, des emittierenden Zustands bei Anwesenheit von Edelgasen vorliegt.

Die Bildung der beobachteten Photolysebruchstücke bei der CCl_4-Laserphotolyse kann durch den folgenden Mechanismus beschrieben werden, der von einer sequentiellen Zwei-Photonenabsorption ausgeht:

$$CCl_4 + h\nu_L(193{,}3\ nm) \rightarrow CCl_4^* \qquad (V.71)$$

$$CCl_4^* \rightarrow CCl_3 + Cl \qquad (V.72)$$

$$\rightarrow CCl_2 + Cl_2\ (2\ Cl) \qquad (V.73)$$

$$CCl_4^* + h\nu_L(193{,}3\ nm) \rightarrow CCl_4^{**} \qquad (V.74)$$

$$CCl_4^{**} \rightarrow CCl_2 + Cl_2^* \qquad (V.75)$$

$$\rightarrow CCl^* + Cl_2 + Cl \qquad (V.76)$$

Die Bildung von mehreren angeregten Photolysebruchstücken in einem Reaktionsschritt ist energetisch nicht mit zwei Laserphotonen möglich, so daß für jedes angeregte Fragment eine eigene Bildungsreaktion gefordert werden muß.

Das UV-Spektrum, das man bei der ArF-Laserphotolyse von $CHCl_3$ erhält (Abb. V.8), zeigt im wesentlichen die gleichen Banden wie das Spektrum der CCl_4-Photolyse.
Die Bande bei 230 nm erscheint deutlicher als bei der CCl_4-Photolyse und die Emission bei 254 nm wirkt schwächer.
Mehrere schwache Banden um den Peak bei 278 nm, stammen vermutlich ebenfalls vom CCl(A → X)-Übergang. Wie die Bandenabstände zeigen, handelt es sich möglicherweise um die entsprechenden (1,0)-, (0,1)- bzw. (1,2)-Übergänge [39].
Die Bande bei 307 nm wird zum Teil von der CH($C\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$)-Emission (315 nm) überlagert, die etwa gleichstark beobachtet wird. Zusätzlich werden bei 389 nm und 413,4 nm weitere CH-Emissionen beobachtet. Sie gehören zu den Übergängen $B\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$ (389 nm) und $A\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi$ (413,4 nm). Im sichtbaren Bereich wurden bis etwa 600 nm keine weiteren Emissionen nachgewiesen.
Die Zuordnung der Cl_2-Banden wurde bereits bei der Besprechung der CCl_4-Photolyse diskutiert. Es ist anzunehmen, daß bei $CHCl_3$ die gleichen, angeregten Cl_2-Zustände gebildet werden und emittieren können wie bei der CCl_4-Photolyse.
Die beobachteten angeregten CH-Zustände ($A\ ^2\Delta$, $B\ ^2\Sigma$ und $C\ ^2\Sigma$) entstehen durch Zwei-Photonenabsorption aus dem $CHCl_3$-Molekül (Rk V. 25-27).
Die angeregten Cl_2-Zustände $1\ ^1\Sigma_u^+$ und $2\ ^1\Pi_g$ sind energetisch mit zwei Laserphotonen möglich (Rk V. 23,24), dies wird durch die entsprechenden Experimente bestätigt.
Die Bildung von CCl($A\ ^2\Delta$) ist durch zwei (Rk V.28) oder mehr als zwei (Rk V.29,30) Laserphotonen möglich; im Experiment wird eine quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserintensität gefunden. Die CCl- und die CH-Emissionen wurden nicht weiter untersucht, da ihre spektroskopischen Eigenschaften als bekannt gelten können.

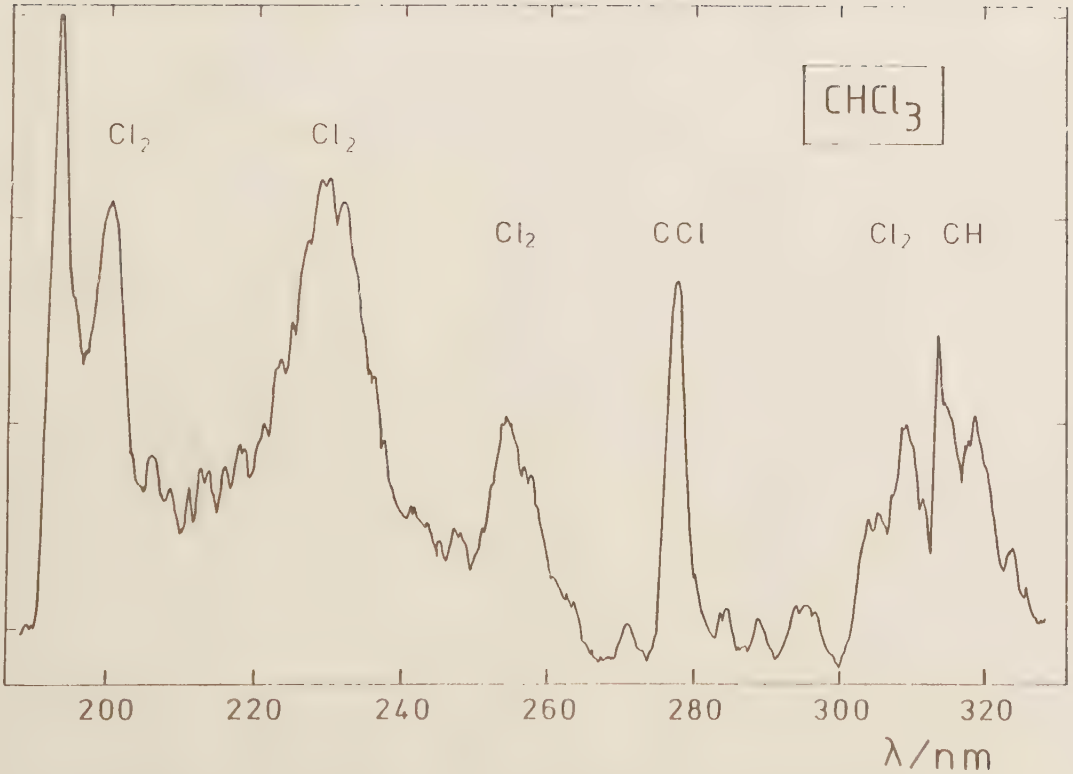


Abbildung V. 8 : UV-Spektrum bei der Photolyse von 0,2 Torr $CHCl_3$ mit einem ArF-Laser (Auflösung 1 nm).

Die Löschgeschwindigkeitskonstanten $k_q(CHCl_3)$ für die CH-Zustände A $^2\Delta(\tau_o$ = 500 ns) [1], B $^2\Sigma(\tau_o$ = 400 ns) [1], C $^2\Sigma(\tau_o$ = 100 ns) [1] und CCl A $^2\Delta(\tau_o$ = 125 ns) [183] könnten gemessen werden, wobei es bei den erstgenannten Zuständen mit der vorhandenen experimentellen Anordnung keine Probleme geben sollte.
Die kürzeren Lebensdauern von CH(C $^2\Sigma$) [1] und CCl(A $^2\Delta$) [183] werfen bei Drücken über 0,7 Torr Probleme auf, wenn die Geschwindigkeitskonstanten für Löschung durch $CHCl_3$ etwa $k_q \approx 10^{-9} cm^3/s$ betragen, wie man anhand der bisherigen Erfahrungen abschätzen kann.
Die Löschung der Cl_2-Emissionen durch Zugabe von Edelgasen erbrachte die gleichen Ergebnisse, die schon bei der CCl_4-Photolyse diskutiert wurden. Ein Spektrum zeigt Abb.V.9. Man erkennt die neu entstandene KrCl-Emission bei 222 nm und die Bande bei 258 nm, die der Cl_2-Triplettemission ($E\ ^3\Pi_g \rightarrow B\ ^3\Pi_u$) zugeordnet wird. Die Diskussion entspricht den Erkenntnissen der CCl_4-Photolyse und soll hier nicht wiederholt werden.
Die zur Bildung von $KrCl^*$ erforderliche Energie von 65.000 cm^{-1} kann bei der Photolyse von $CHCl_3$ (Rk V.14) mit zwei Laserphotonen aufgebracht werden. Die Überschußenergie beträgt ca.66.900 cm^{-1}. Wie man sieht, kann die $KrCl^*$-Bildung erfolgen, wenn das Cl_2-Molekül sämtliche Überschußenergie besitzt.

Die Photolyse von CH_2Cl_2 erbrachte einige neue Aspekte im UV-Spektrum (Abb. V.10). So wird z.B. die CCl-Bande bei 278 nm nicht beobachtet, die nach Rk V.49 in einem Zwei-Photonenprozeß oder nach Rk V.50 und V.51 in einem Drei-Photonenprozeß möglich wäre. Vermutlich wird die Spaltung der C-Cl-Bindungen bevorzugt, so daß das CCl^*-Radikal nicht entstehen kann. Neben den CH-Emissionen (A $^2\Delta \rightarrow$ X $^2\Pi$, B $^2\Sigma \rightarrow$ X $^2\Pi$ und C $^2\Sigma \rightarrow$ X $^2\Pi$) bei 431,4 nm, 389 nm und 315 nm werden die dem Cl_2^* zugeordneten Banden bei 200 nm und 230 nm beobachtet.

Die Cl_2^*-Emission bei 307 nm scheint jedoch nicht vorhanden zu sein, sofern man das angesichts der Überlagerung durch die CH(C $^2\Sigma \rightarrow$ X $^2\Pi$)-Bande bei 315 nm abschätzen kann.

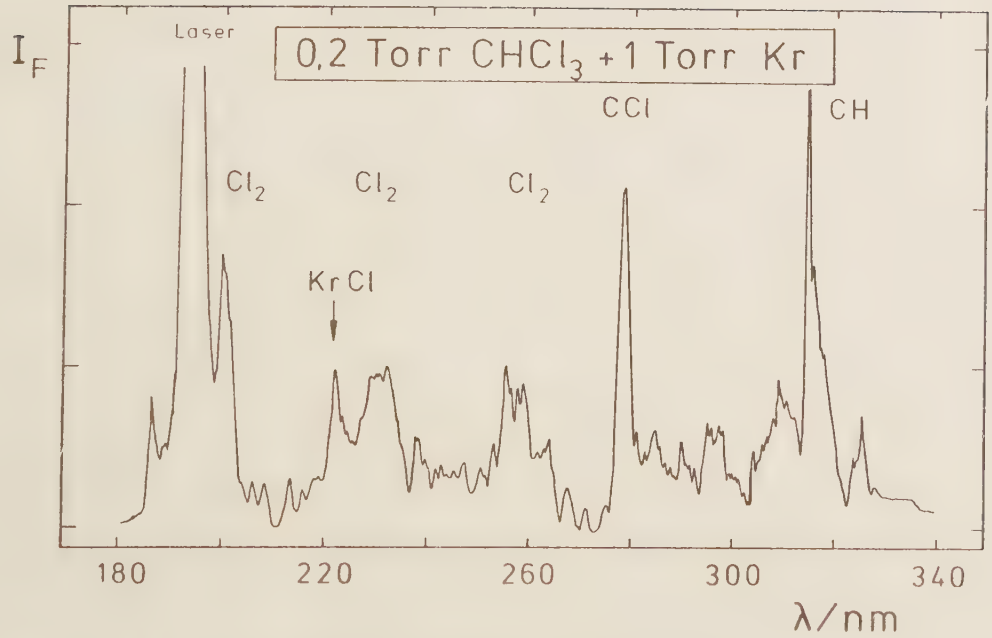


Abbildung V. 9 : UV-Spektrum der Cl_2-Emissionen bei Kr-Zugabe. Neue Bande bei 222 nm.

Dies stimmt mit den energetischen Betrachtungen überein, denn der angeregte Cl_2-Zustand $2\,^1\Pi_g$ kann nicht mit zwei Photonen erreicht werden (Rk V.48).
Auch der Zustand $1\,^1\Sigma_u^+$ kann nach den berechneten Werten [7] nicht mit zwei Laserphotonen (103.466 cm^{-1}) erreicht werden (Rk V.47), da insgesamt 107.935 cm^{-1} aufzubringen wären.
Nach den Spektren von Ishiwata et al. [180] ist eine Bildung von $Cl_2(1\,^1\Sigma_u^+)$ möglich, da der $1\,^1\Sigma_u^+$-Zustand 5000 cm^{-1} tiefer liegen sollte als nach den Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker [7].

Die Bande bei 254 nm wird nur sehr schwach beobachtet wie Abb. V.10 zeigt. Entweder stammt sie von einer Verunreinigung (CCl_4 oder $CHCl_3$) oder einer Triplett-Emission, wie sie von Ishiwata et al. [180] beschrieben werden.

Eine zusätzliche Emission bei 248 nm wird im UV-Spektrum bei der Photolyse von CH_2Cl_2 beobachtet, wenn die Laserintensität über 100 mJ/cm^2 gesteigert wird und der Gesamtdruck nicht unter 0,1 Torr liegt. Die schmale Linie wird einer C-Atom-Linie zugeschrieben ($^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$). Die angeregten C-Atome können energetisch in einem Drei-Photonenprozeß gebildet werden (Rk V.58,59). Im Experiment wird beobachtet, daß mehr als zwei Laserphotonen zur Bildung von $C(^1P_1)$ benötigt werden (n=2,3). Die Messung wird durch die Cl_2-Emission bei 254 nm erschwert bzw. verfälscht. Die Entstehung der C-Atom-Emission kann durch sequentielle Mehr-Photonenabsorption erklärt werden, oder durch die Anregung von primären Photolyseprodukten.

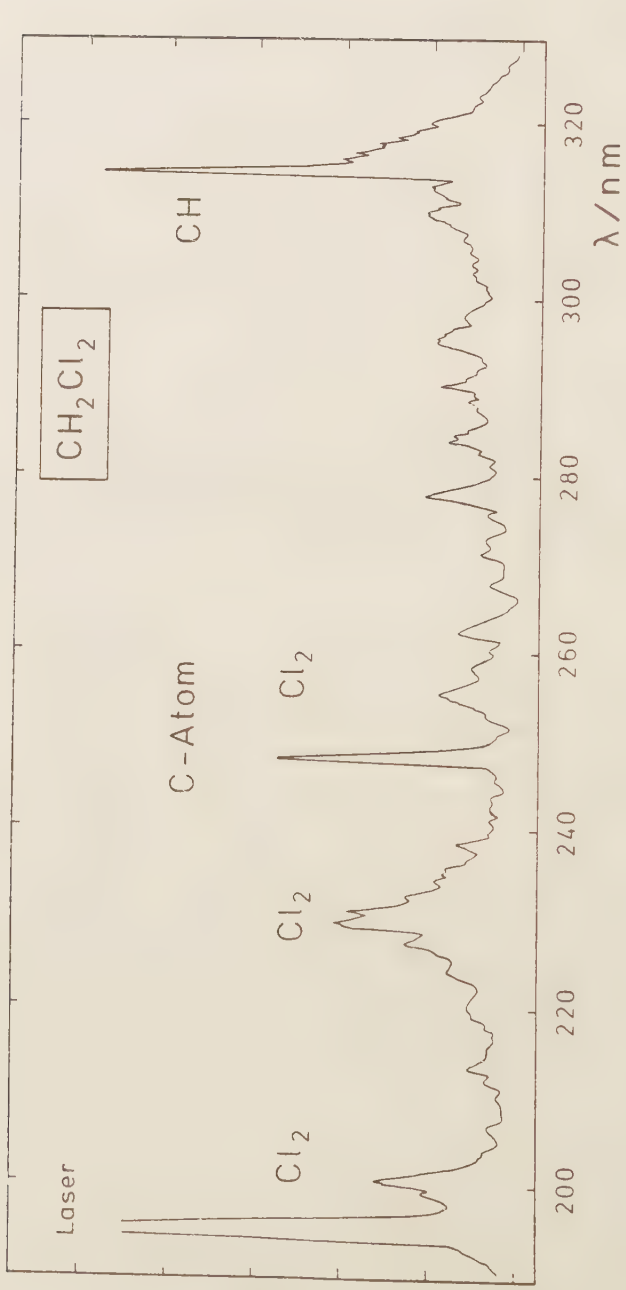


Abbildung V.10 : UV-Spektrum bei der Photolyse von 0,2 Torr CH_2Cl_2 mit einem ArF-Laser (Auflösung 1 nm).

Tiee et al. [161] beobachten die Emission bei 248 nm bei der Photolyse von CF_2Cl_2 mit dem ArF-Laser (200 mJ/cm^2), wenn ca. 300 Torr Ar zugegeben werden. Neben der CF($A\,^2\Sigma^+ \rightarrow X\,^2\Pi$)-Emission und der $CF_2(^1B_1 \rightarrow {}^1A_1)$-Fluoreszenz tritt der Peak bei 248 nm nur bei hohen Drücken deutlich in Erscheinung . Wie Tiee et al. [161] vermuten, kann eine stoßinduzierte Prädissoziation des CF-Radikals zu $C(^1D_2)$ führen, das dann in Resonanz ein Laserphoton absorbiert, und $C(^1P_1)$ zu bilden vermag. Ein entsprechender Mechanismus bei der Photolyse von CH_2Cl_2 kann nicht ausgeschlossen werden, allerdings sind keine hohen Ar-Drücke erforderlich, um die Emission zu bilden, sondern eine ausreichende Laserintensität (>100 mJ/cm^2), so daß angeregte C-Atome möglicherweise auch direkt gebildet werden können. Wenn $C(^1P_1)$ entsteht, so sollte auch die Emission bei 193 nm ($^1P_1 \rightarrow {}^1D_2$) auftreten und sich in einem scheinbar höheren Streulichtsignal des Lasers bemerkbar machen. Da der Streulichtanteil bereits recht hoch ist, konnte dies jedoch nicht festgestellt werden.

Die Unterschiede bei der CH_2Cl_2-Photolyse zu den Resultaten bei CCl_4 bzw. $CHCl_3$ konnten auch bei der Zugabe von Ar bzw. Kr beobachtet werden, wie Abb. V.11 zeigt.

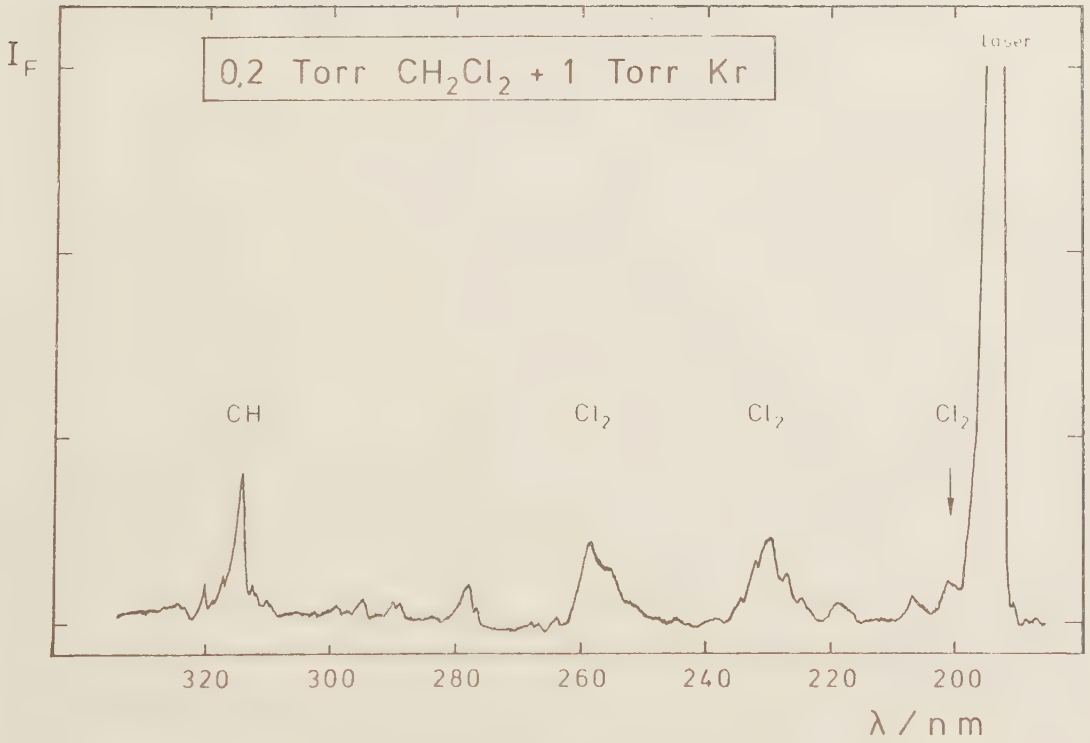


Abbildung V.11 : UV-Spektrum der Cl_2-Emissionen bei Kr-Zugabe.
Keine KrCl-Emission beobachtet.

Die Cl_2-Emission bei 230 nm wird gelöscht, ebenso die C-Atomlinie bei 248 nm. Die Intensitätszunahme bei 258 nm durch die Cl_2-Triplettemission ist nur wenig ausgeprägt. Die $KrCl^*$-Emission bei 222 nm konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Bildung von Cl_2-Molekülen in einem Zwei-Photonenprozeß (Rk V.32) aus CH_2Cl_2 erfordert 5,32 eV. Die maximale Überschußenergie im Cl_2-Fragment kann daher 7,5 eV oder 60.500 cm^{-1} betragen. Diese Energie reicht nicht zur Bildung von $KrCl^*$ aus, denn dafür sind nach Rk V.70 mindestens 65.000 cm^{-1} erforderlich. Diese Energie kann bei der Bildung der angeregten Cl_2-Moleküle aus CCl_4 und $CHCl_3$ mit zwei Laserphotonen aufgebracht werden, nicht jedoch bei CH_2Cl_2.

Werden die angeregten Cl_2-Zustände bei der CH_2Cl_2-Photolyse durch einen Drei-Photonenprozeß gebildet, wie dies für die Vakuum-UV-Emission vermutet wurde, kann die Überschußenergie der Cl_2^*-Moleküle zur $KrCl^*$-Bildung ausreichen. In diesem Fall ist die Konzentration an angeregten Cl_2^*-Molekülen vermutlich zu gering. Für CCl_4 wurde die Cl_2^*-Konzentration zuvor abgeschätzt ($\leq 4 \times 10^9$ Moleküle/cm^3). Die Vakuum-UV-Emission bei CH_2Cl_2 wird etwa 250 mal schwächer beobachtet, so daß die eine Cl_2^*-Konzentration von weniger als 2×10^7 Moleküle/cm^3 berechnet werden kann.

V.3. $COCl_2$

Bei der Photolyse von Phosgen wird, zusammen mit $SOCl_2$, die stärkste Vakuum-UV-Emission beobachtet, die bei allen untersuchten chlorierten Molekülen auftrat. Die Photolyse von $COCl_2$ sollte ähnlich wie beim CCl_4 ein einfacheres UV-Spektrum liefern, da keine CH-Emissionen auftreten können.
Zu dem sollte eine Bildung von $CCl(A\ ^2\Delta)$ aus energetischen Gründen nicht wahrscheinlich sein, da die C=O-Bindung nur schwer zu spalten ist.
Die hohe Intensität im Vakuum-UV sollte außerdem eine bessere Auflösung des Spektrums ermöglichen, denn die Messungen können mit kleinerem Spalt durchgeführt werden, ein Beispiel zeigt Abb. V.12. Wie man sieht, wird tatsächlich eine Struktur im Spektrum beobachtet.
Es ist jedoch fraglich, ob die beobachtete Struktur allein von den Cl_2-Banden stammt. Das Vakuum-UV-Spektrum, das man unter gleichen Bedingungen mit $SOCl_2$ erhält, zeigt diese Struktur nicht, ebenso zeigt ein Experiment mit CCl_4 trotz schwacher Intensität bei der gleichen Auflösung keine Struktur.
Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Struktur durch eine andere Emission hervorgerufen wird.

Bei $COCl_2$ kommt dafür eigentlich nur CO in Frage. Wie man aus Photolysexperimenten im UV weiß [1], entsteht $CO(X\ ^1\Sigma^+)$ neben Cl_2 oder 2 Cl-Atomen bei 253,7 nm mit einer Quantenausbeute $\phi=1$. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß angeregtes CO^* bei kürzeren Wellenlängen gebildet wird. Mögliche Photodissoziationsprozesse von $COCl_2$ sind in Tabelle V.7 zusammengestellt.

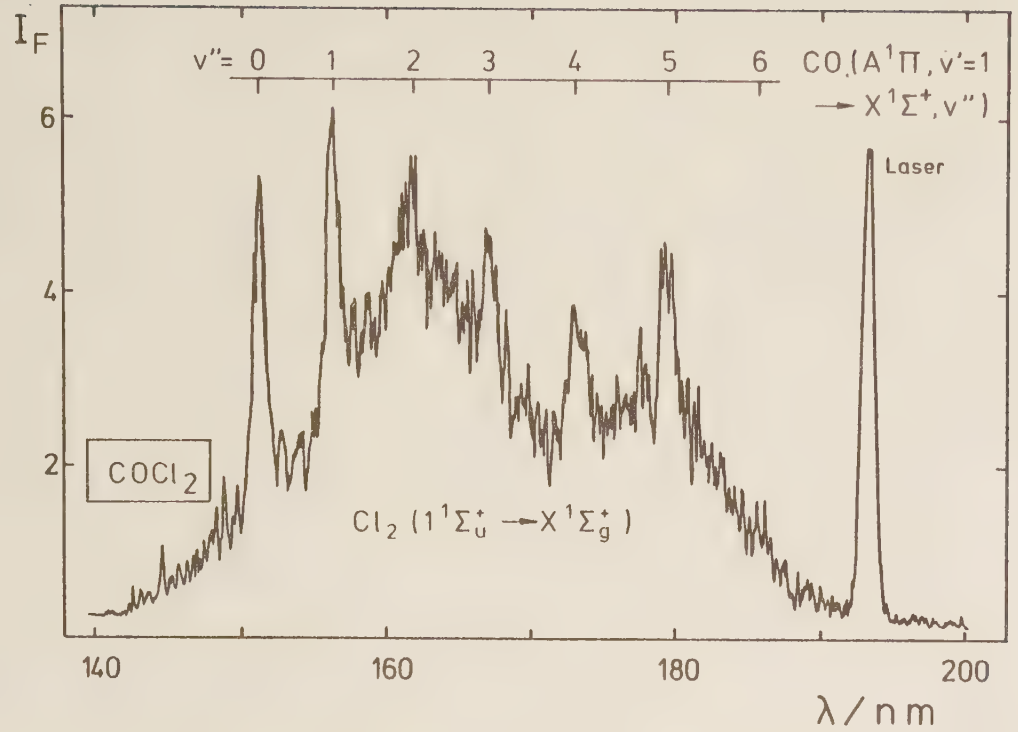


Abbildung V.12 : Vakuum-UV-Spektrum bei der Photolyse von 0,1 Torr $COCl_2$ mit einem ArF-Laser (Auflösung 0,4 nm).

Tabelle V. 7 : Mögliche Photodissoziationsreaktionen von Phosgen (thermodynamische Daten aus 1),71), 167) , Anregungsenergien aus 7)).

Reaktion		Energie E/eV	thermodyn. Grenzw./nm	
$COCl_2(\tilde{X}\ ^1A_1)$	→ $COCl + Cl$	3,34	370,8	(V.77
	→ $CO(X\ ^1\Sigma^+) + Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+)$	1,08	1143,0	(V.78
	→ $CO(X\ ^1\Sigma^+) + 2\ Cl$	3,59	345,3	(V.79
	→ $CO(X\ ^1\Sigma^+) + Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$	9,14	135,6	(V.80
	→ $CO(X\ ^1\Sigma^+) + Cl_2(2\ ^1\Pi_g)$	9,68	128,0	(V.81
	→ $CO(a\ ^3\Pi) + Cl_2(B\ ^3\Pi_u)$	9,28	133,6	(V.82
	→ $CO(a\ ^3\Pi) + Cl_2(E\ ^3\Pi_g)$	14,16	87,6	(V.83
	→ $CO(a\ ^3\Pi) + Cl_2(2\ ^3\Pi_u)$	14,63	84,8	(V.84
	→ $CO(A\ ^1\Pi) + Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+)$	9,09	136,4	(V.85
	→ $CO(A\ ^1\Pi) + Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$	17,15	72,3	(V.86
	→ $CO(A\ ^1\Pi) + Cl_2(2\ ^1\Pi_g)$	17,69	70,1	(V.87

Die spinerlaubte Bildung von angeregtem $Cl_2^*(1\ ^1\Sigma_u^+)$ und $(2\ ^1\Pi_g)$ ist in einem Zwei-Photonenprozeß möglich (Rk V.80) und V.81). Auch die niedrigsten angeregten Triplett-Zustände von CO^* und Cl_2^* können spinerlaubt mit zwei Laserphotonen gebildet werden (Rk V.82). $CO^*(A\ ^1\Pi)$ ist neben Cl_2 im Grundzustand in einem Zwei-Photonenprozeß möglich (Rk V.85). Dagegen können angeregte Cl_2^*-Singulett-Zustände ($1\ ^1\Sigma_u^+$, $2\ ^1\Pi_g$) zusammen mit $CO^*(A\ ^1\Pi)$ nicht durch Absorption von zwei Laserphotonen erklärt werden (Rk V.86 und V.87).
Die Struktur der Cl_2^*-Emission im Vakuum-UV deutet an, daß eine CO^*-Emission zusammen mit der Cl_2^*-Emission auftritt. Die Zuordnung dieser Emission zum 4. positiven System ($A\ ^1\Pi \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$) erfolgte mit den Tabellen von Krupenie [184]. Ein Vergleich zeigt Tabelle V.8.

Tabelle V.8 : Vergleich der CO-Banden im Vakuum-UV-Spektrum bei der $COCl_2$-Photolyse mit Literaturdaten [184,185].

λ_{exp}	λ_{tab} [184]	A $^1\Pi \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$	FCF [185]	unkorr. Intens.
151	150,97	(v',v'')=1,0	0,216	90
156	156,01	1,1	0,155	70
162	161,95	1,2	0,003	<20
167	166,97	1,3	0,076	30
173	172,93	1,4	0,193	35
179,5	179,24	1,5	0,186	40
186	185,94	1,6	0,108	<15

Die beobachteten Banden und ihre relativen Intensitäten sind in guter Übereinstimmung mit den tabellierten Wellenlängen [184] und Franck-Condon-Faktoren [185].

Es fällt auf,daß alle Banden von CO(A $^1\Pi$, v'=1) stammen, wobei die (1,2)-Bande wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeit schwach beobachtet wird.Dies deutet auf eine selektive Bildung von CO(A $^1\Pi$, v'=1) durch die ArF-Laserphotolyse hin. Die übrigen Banden im Vakuum-UV-Spektrum (Abb. V.12) lassen sich nicht eindeutig weiteren CO-Emissionen zuordnen, da die beobachteten Bandenlagen und Intensitäten nicht mit den tabellierten Wellenlängen [184] oder Franck-Condon-Faktoren [185] übereinstimmen.

Man muß daher annehmen, daß die Bandenstruktur im Vakuum-UV von der (1,v'')-Progression des A → X-Übergangs von CO und von Cl_2-Übergängen stammt. Wie bei der Photolyse der halogenierten Methane wird die Vakuum-UV-Emission von Cl_2 dem Übergang $1\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ zugeordnet. Die kurzwellige Einsatzschwelle liegt bei 141 ± 2 nm.

Der angeregte Cl_2-Zustand wird in einem Zwei-Photonenprozeß gebildet (Abb. V.13), wobei sich Sättigungseffekte bei hohen Laserenergien (>50 mJ/cm^2) bemerkbar machen.
$COCl_2$ absorbiert die Laserstrahlung mit $\sigma_{193}=2{,}2\times10^{-19}$ cm^2, so daß vermutlich der zweite Absorptionsschritt bei hohen Laserintensitäten gesättigt wird. Eine Sättigung in der Nachweisanordnung konnte durch eine Verringerung der spektralen Bandbreite vermieden werden. Bei einer Laserintensität von 50 mJ/cm^2 werden etwa 0,08% der Laserstrahlung von 0,1 Torr $COCl_2$ pro Zentimeter im Strahlengang des Lasers absorbiert. Dabei können ca.4×10^{13} angeregte $COCl_2$-Moleküle/cm^3 gebildet werden. Nimmt man die Wahrscheinlichkeit für die Absorption des zweiten Photons mit etwa 10^{-4} an, so können nach dieser Abschätzung maximal etwa 4×10^9 angeregte Cl_2-Moleküle/cm^3 entstehen. Diese Zahl ist mit der Abschätzung bei den halogenierten Methanen vergleichbar. Da bei $COCl_2$ Sättigungseffekte beobachtet werden, kann man vermuten, daß die Lebensdauer des angeregten $COCl_2$ -Zustands größer ist als die Lebensdauer des vergleichbaren CCl_4 -Zustands, so daß eine sequentielle Zwei-Photonenabsorption wahrscheinlicher wird. Die Beobachtung von Sättigungseffekten wird durch die Struktur des Absorptionsspektrums im Vakuum-UV gestützt [152]. Okabe et al.[152] schätzen, daß die Lebensdauer des angeregten $COCl_2$-Zustands, der zu angeregten Cl_2-Molekülen dissoziiert, größer als 10^{-12} s sein muß.

Die Bildung der angeregten CO-Moleküle muß aus energetischen Gründen in einem Zwei-Photonenprozeß erfolgen, da Emissionen unterhalb der Laserwellenlänge auftreten.
Dies wird durch eine Messung bestätigt (Abb. V.13). Die Messung wurde auf der CO-Bande bei 179 nm durchgeführt und wird durch die darunterliegende Cl_2-Emission gestört. Es ist jedoch nicht möglich die CO-Banden ohne Cl_2-Emission zu erhalten und zu untersuchen, so daß hier für CO nur gefolgert werden kann, daß mehr als ein Laserphoton die Emission erzeugt. Die Lebensdauern des angeregten Cl_2-Zustands (3 ns)[165] und des CO-Zustands (10 ns) [1] sind für zeitaufgelöste Messungen zu kurz, so daß mit der zur Verfügung stehenden Zeitauflösung nicht zwischen Cl_2- und CO-Emissionen unterschieden werden kann.

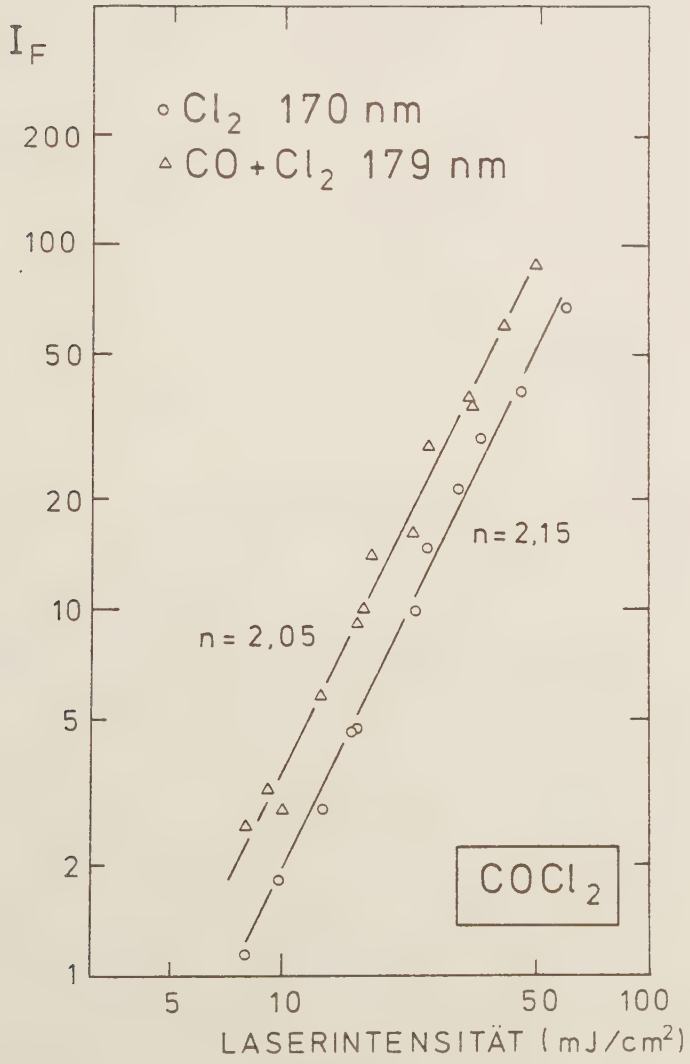


Abbildung V.13 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der Vakuum-UV-Emissionen von der Laserintensität ($\circ$ $Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$, $\triangle$ $Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$ und $CO(A\ ^1\Pi,\ v'=1)$).

Im folgenden soll die Frage behandelt werden, weshalb der $CO(A\ ^1\Pi)$-Zustand sehr wahrscheinlich selektiv im ersten Schwingungsniveau gebildet wird. Legt man eine sequentielle Zwei-Photonenabsorption zu grunde, so ist folgender Mechanismus denkbar:

$$COCl_2 + h\nu_L \rightarrow COCl_2^* \qquad (V.88)$$

$$COCl_2^* \rightarrow CO(X\ ^1\Sigma^+) + Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+) \qquad (V.89)$$

$$\rightarrow CO(X\ ^1\Sigma^+) + 2\ Cl \qquad (V.90)$$

$$COCl_2^* + h\nu_L \rightarrow COCl_2^{**} \qquad (V.91)$$

$$COCl_2^{**} \rightarrow CO(X\ ^1\Sigma^+) + Cl_2^*(1\ ^1\Sigma_u^+) \qquad (V.92)$$

$$\rightarrow CO^*(A\ ^1\Pi) + Cl_2(X\ ^1\Sigma_g^+) \qquad (V.93).$$

Die beiden Hauptreaktionen sind sehr wahrscheinlich Rk V.89 und V.90, da die Dissoziation des angeregten $COCl_2$-Moleküls sehr viel schneller sein wird, als die Weiteranregung. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Okabe et al. [152] bei der $COCl_2$-Photolyse mit Kr- und Xe-Resonanzlampen überein. Die von Okabe et al. [152] identifizierten UV-Emissionen von Cl_2 entstehen nur mit geringer Fluoreszenzausbeute.

Die Überschußenergie von zwei Laserphotonen beträgt bei Rk V.92 und V.93 jeweils etwa 30.000 cm^{-1}. Wird also $CO(A\ ^1\Pi)$ nach Rk V.93 gebildet, so kann maximal eine Schwingungsanregung der CO-Niveaus bis zur Dissoziationsgrenze (v'=23) erfolgen. Nehmen Cl_2 und CO jeweils die Hälfte der Anregungsenergie mit, so ist eine Anregung der CO-Vibrationen im $A\ ^1\Pi$-Zustand bis zum Niveau v'=11 denkbar. Es ist nicht einzusehen, weshalb selektiv v'=1 gebildet werden soll. Ein anderer Denkansatz könnte von angeregtem Cl_2^* ausgehen, das nach Rk V.92 gebildet wird. Eine Energieübertragung auf $CO(X\ ^1\Sigma^+)$ durch Stöße könnte $CO(A\ ^1\Pi, v'=1)$ bilden. Diese Hypothese wurde durch ein Experiment widerlegt. Bei der Photolyse von CCl_4 wurde viel CO zugegeben und ein Spektrum im Vakuum-UV auf-

werden, müßten im Cl_2-Spektrum die CO-Banden bei den charakteristischen Wellenlängen (Tabelle V.8) auftreten, was jedoch nicht gefunden wurde.
Eine andere Möglichkeit ist, daß CO-Moleküle vibrationsangeregt im Grundzustand entstehen (Rk V. 89,90,92) und in Resonanz ein weiteres Laserphoton absorbieren. Dafür kommt nur der Übergang $A\ ^1\Pi\ v'=1 \leftarrow X\ ^1\Sigma^+$, $v''=7$ bei 193,07 nm in Frage, der als einziger in Resonanz die Laserstrahlung absorbieren kann:

$$COCl_2 + h\nu_L \rightarrow CO(X\ ^1\Sigma^+, v'') + Cl_2 \qquad (V.89)$$

$$CO(X\ ^1\Sigma, v''=7) + h\nu_L \rightarrow CO(A\ ^1\Pi, v'=1) \qquad (V.94)$$

Die Energiedifferenz zwischen der Laserstrahlung (51733 cm^{-1}) und dem (1,7)-Übergang beträgt ca.-50 cm^{-1}. Diese Differenz ist für andere Übergänge wie z.B. (2,8) (-465 cm^{-1}) oder (0,6) (+533 cm^{-1}) viel größer.
Es ist sehr wahrscheinlich, daß die selektive Bildung von $CO(A\ ^1\Pi, v'=1)$ durch die resonante Absorption eines Laserphotons erklärt werden kann, wenn zuvor $CO(X\ ^1\Sigma^+, v''=7)$ gebildet wurde. Mit Rk V. 78 bzw. V. 79 ist dies mit einem Laserphoton möglich, wobei noch genügend Energie zur Vibrationsanregung von CO und/oder Cl_2 übrig bleibt (11,75 eV bzw. 9,24 eV).

Selbst bei Rk V.92 bleibt eine Überschußenergie von 30.000 cm^{-1} wenn angeregtes $Cl_2(1\ ^1\Sigma_u^+)$ gebildet wird. Wird diese Energie zur Hälfte an $CO(X\ ^1\Sigma^+)$ abgegeben, so ist eine Anregung von $v''=7$ (14.500 cm^{-1}) möglich. In diesem Fall würde $CO(A\ ^1\Pi)$ durch einen Drei-Photonenprozeß gebildet. Experimentell gibt es dafür keine Anzeichen, aber sehr wahrscheinlich würde sich der resonante Übergang $(A\ ^1\Pi, v'=1 \leftarrow X\ ^1\Sigma^+, v''=7)$ in der Sättigung befinden.

Die Vakuum-UV-Emission wird bei Zugabe von N_2, Ar oder Kr sehr stark gelöscht. So sinkt die Intensität der Vakuum-UV-Emission bei der Photolyse von $COCl_2$ (0,12 Torr) bei Zugabe von 1 Torr Kr auf ein Drittel des Anfangswertes; bis 40 Torr Kr ist die Intensität auf ein Zehntel abgefallen. Dieses Verhalten entspricht nicht einem Stern-Volmer-Mechanismus für Fluoreszenzlöschung, wie schon die Untersuchungen an den chlorierten Methanen gezeigt haben.

Hier sind weitere Experimente erforderlich, um das Löschverhalten der Cl_2-Emission besser charakterisieren zu können. Bei der Wahl eines geeigneten Löschgases kann es möglicherweise gelingen, die Cl_2-Emission stärker zu löschen, als die CO -Emission, so daß man weitere Erkenntnisse bezüglich der verschiedenen Emitter und ihrer Eigenschaften gewinnen kann.

Das UV-Spektrum der ArF-Laserphotolyse von $COCl_2$ zeigt Abb. V.14a. Es zeigt zwei Banden bei 254 nm und 307 nm und ähnelt sehr stark dem Spektrum, das Okabe et al. [152] bei der $COCl_2$-Photolyse mit Kr- und Xe-Resonanzlampen erhalten. Auf das untere Spektrum (b) wird noch eingegangen. Die Emissionen stammen sehr wahrscheinlich von den angeregten Cl_2-Zuständen $1\,^1\Sigma^+ \rightarrow 2\,^1\Sigma_g^+$ (254 nm) und $2\,^1\Pi_g \rightarrow 1\,^1\Pi_u$ (307 nm) und werden etwa gleich stark beobachtet. Okabe et al. [152] finden bei der Verwendung der Xe-Lampe (147 nm) nur eine schwache Bande bei 307 nm, deren Intensität mit der Kr-Lampe (123,6 nm und 116,5 nm) deutlich zunimmt. Zusätzlich beobachten sie [152] eine Schulter bei 246 nm, die die Bande bei 254 nm violett abschattiert erscheinen läßt. Dies wird auch in der vorliegenden Arbeit gefunden.

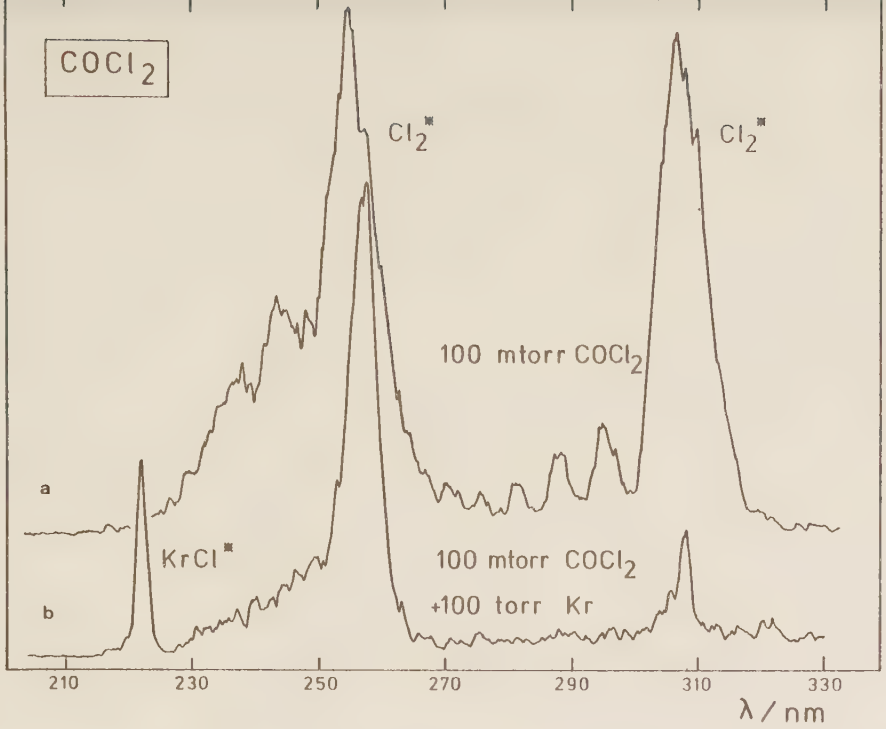


Abbildung V.14 : a) UV-Spektrum bei der Photolyse von 0,1 Torr $COCl_2$ mit einem ArF-Laser (ohne Krypton),
b) gleiches Spektrum mit 100 Torr Kr.

Beide UV-Emissionen werden durch die Absorption von zwei Laserphotonen gebildet (Abb. V.15) und untermauern damit die Ergebnisse bezüglich der Vakuum-UV-Emission. Die Intensität der Bande bei 307 nm scheint mit kürzer werdender Photolysewellenlänge zuzunehmen wie die Experimente von Okabe et al. [152] und dieser Arbeit andeuten.
Die von Okabe et al.[152] bestimmten Schwellenergien für die Cl_2-Emissionen liegen bei 8,28 ± 0,05 eV für die 254 nm-Bande und bei 9,00 ± 0,03 eV für die Emission bei 307 nm. Davon muß man die Reaktionsenthalpie der Dissoziation nach Rk V.78 (1,08 eV) abziehen. Demnach liegt der Cl_2-Zustand, der bei 254 nm emittiert etwa 7,2 eV über dem Grundzustand. [152] Dies entspricht dem $E\,^3\Pi_g$-Zustand. Offensichtlich identifizieren Okabe et al. [152] die Bande bei 254 nm mit der Triplett-Emission (E →B) bei 258 nm, die sie bei Zugabe von N_2 oder Ar beobachten. Die Verschiebung des Maximums und die Intensitätszunahme erklären Okabe et al. [152] mit Vibrationsrelaxation im angeregten Zustand. Die Bande bei 307 nm wird nach Okabe et al. [152] von einem angeregten Cl_2-Zustand 7,9 eV über dem Grundzustand emittiert und endet auf einer abstoßenden Potentialkurve, die zu zwei Cl-Atomen (^2P) dissoziiert. Dies stimmt in etwa mit den Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker [7] überein, denn das innere Maximum der $2\,^1\Sigma_g$-Kurve liegt etwa 8,2 eV über dem Grundzustand [7].

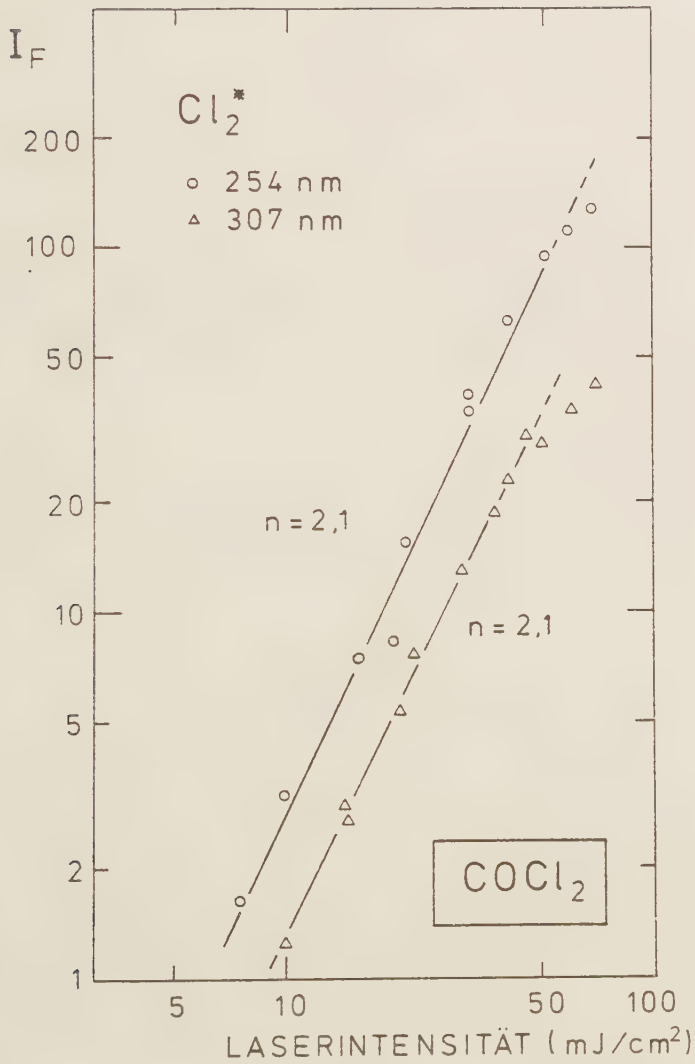


Abbildung V.15 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der Cl_2-Banden von der Laserintensität (o 254 nm, Δ307 nm).

Die Löschung der Banden bei 254 nm und 307 nm durch Zugabe von Ar oder Kr wurde untersucht (Abb. V.14b). Man sieht deutlich die neue Bande bei 222 nm ($KrCl^*$-Excimer), die auf das Vorhandensein von angeregten Cl_2^*-Molekülen hinweist.
Die Bande bei 307 nm wird gelöscht und die Bande bei 254 nm wird durch die Triplett-Emission bei 258 nm ersetzt.
Abb. V.16 zeigt die Bildung der $KrCl^*$-Emission und das Verschwinden der Bande bei 307 nm als Funktion des Kr-Drucks. Vermutlich wird der $2\,{}^1\Pi_g$-Zustand stoßinduziert in $E\,{}^3\Pi_g$ umgewandelt, ebenso wie $1\,{}^1\Sigma_u^+$, denn die Vakuum-UV-Emission verliert ihre Intensität mit einer ähnlichen Charakteristik wie die Bande bei 307 nm. Zur genaueren Bestätigung sind noch weitere Experimente erfoderlich. Abb. V.17 zeigt, daß die Emission bei 254 nm zunächst gelöscht wird, wenn man Ar dazu gibt.

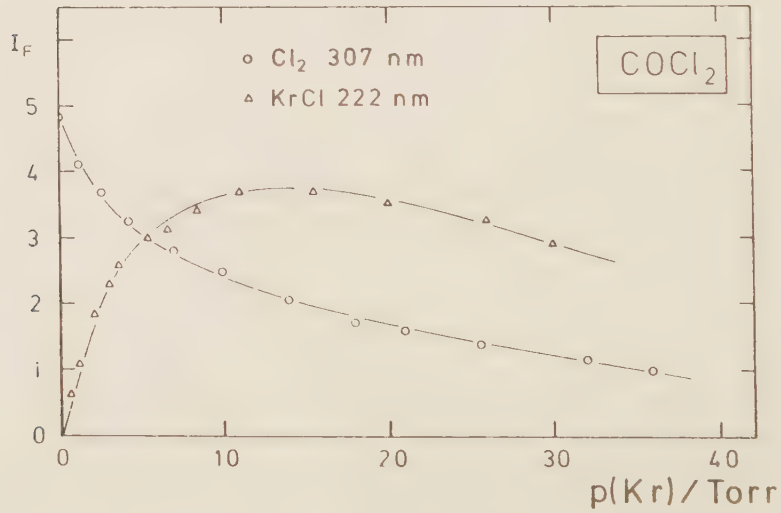


Abb. V.16 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der KrCl-Emission (222 nm , Δ) und der Cl_2-Emission bei 307 nm (o) vom Kr-Druck.

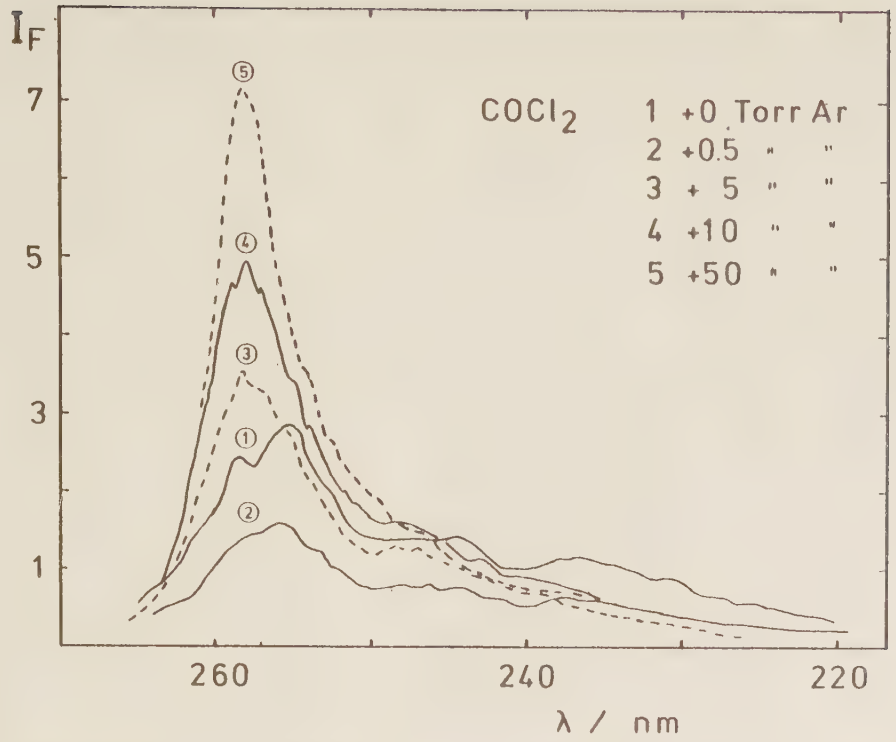


Abbildung V.17 : UV-Spektrum der Cl_2-Emission bei 254 nm mit und ohne Ar-Zugabe (0,1 Torr $COCl_2$).

Bei höheren Ar-Drücken steigt die Intensität wieder an, und das Maximum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen, weil sehr wahrscheinlich die Emission $E\ ^3\Pi_g \rightarrow B\ ^3\Pi_u$ entsteht, wenn der $E\ ^3\Pi_g$-Zustand stoßinduziert gebildet wird.
Abschließend soll kurz angemerkt werden, daß auf dem Gebiet der Cl_2-Emissionen noch sehr viel Arbeit geleistet werden muß, um ein besseres Verständnis der Potentialkurven zu gewinnen. Die große Zahl der halogenierten Methanderivate könnte systematisch zu Photolyseexperimenten mit starken UV- und Vakuum-UV-Lasern herangezogen werden. Dabei könnten die ArF-Laserresultate mit den entsprechenden Experimenten verglichen werden, in denen KrF-Laser (248 nm) oder F_2-Laser (157 nm) eingesetzt werden.
Die zum Teil abweichenden Resultate verschiedener experimenteller Arbeiten und die Differenzen zwischen theoretischen und experimentellen Aussagen könnten durch verbesserte Ansätze möglicherweise kongruenter gemacht werden, wobei die wechselseitige Einflußnahme von Theorie und Experiment die fruchtbarsten Anregungen geben kann.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Photolyseexperimenten mit einem ArF-Excimer-Laser (193,3 nm) beschrieben. Die Untersuchungen galten dem Dissoziationsverhalten kleiner Moleküle in der Gasphase.
Die bei der Photolyse gebildeten angeregten Bruchstücke werden durch ihre Fluoreszenzemissionen im Bereich von 130-850 nm nachgewiesen. In vielen Fällen konnten Strahlungslebensdauer und Löschgeschwindigkeitskonstante der emittierenden Zustände bestimmt werden. Die Zeitauflösung der experimentellen Anordnung lag bei 10 ns.
Die Bildung der angeregten Photolysebruchstücke läßt sich energetisch oft nicht mit einem Laserphoton (6,414 eV) erklären. Man muß daher folgern, daß im kohärenten Strahlungsfeld des Lasers Mehr-Photonenabsorption möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Bildung der angeregten Fragmente häufig über einen sequentiellen Zwei-Photonenprozeß erklärt werden kann.Dabei tritt die Absorption eines zweiten Photons in Konkurrenz zur Dissoziation des angeregten Molekülzustands nach der Absorption des ersten Laserphotons.

Bei der Photolyse von NH_3 und ND_3 werden Imino-Radikale im A $^3\Pi$-Zustand beobachtet, die durch einen Zwei-Photonenprozeß gebildet werden. Die restliche Energie der beiden Laserphotonen wird zur Rotationsanregung im A $^3\Pi$-Zustand verbraucht. Die relative Besetzung der Rotationsniveaus wird bestimmt und mit der entsprechenden Verteilung im Spektrum einer Mikrowellenentladung verglichen. Mit den NH-enthaltenden Verbindungen N_2H_4, $N_2H_4 \cdot H_2O$, CH_3NH_2 und HN_3 wurden entsprechende Experimente durchgeführt und mit den Ergebnissen der Ammoniakphotolyse verglichen. Bei der Photolyse von HN_3 wird neben NH(A $^3\Pi$) auch NH(c $^1\Pi$) beobachtet, das durch einen Ein-Photonenprozeß entsteht. NH(A $^3\Pi$) scheint durch Ein- und Zwei-Photonenabsorption aus HN_3 gebildet zu werden, das zeitliche Verhalten der NH(A $^3\Pi$)-Radikale deutet auf eine zusätzliche Bildung durch

Sekundärreaktionen hin.

Bei der Photolyse von NO_2 wurden Emissionen im UV- und Vakuum-UV-Bereich von angeregten NO-Zuständen beobachtet, die sich den Rydberg-Zuständen N $^2\Delta$, E $^2\Sigma^+$, D $^2\Sigma^+$ und A $^2\Sigma^+$ sowie dem B' $^2\Delta$-Valenzzustand des NO-Moleküls zuordnen lassen. Lebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten für alle Zustände wurden bestimmt. Die Bildung der angeregten NO-Zustände durch Zwei-Photonenabsorption wird diskutiert. Die gemessenen Löschgeschwindigkeitskonstanten der angeregten NO-Zustände durch NO_2 wurden mit den Berechnungen eines "charge-transfer"-Modells verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung festgestellt werden konnte.

Photolysiert man HNO_3 mit dem Licht eines ArF-Lasers, so wird die OH-Emission ($A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi_i$) bei 308 nm und eine NO_2^* -Fluoreszenz im Sichtbaren beobachtet. Die OH-Emission entsteht durch einen Zwei-Photonenprozeß und kann möglicherweise zum atmosphärischen HNO_3-Nachweis verwendet werden.

Bei den Photolyseexperimenten mit chlorierten Verbindungen wie $COCl_2$, CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 wurden im UV- und Vakuum-UV-Bereich mehrere Emissionen beobachtet, die von angeregten Cl_2^* - Zuständen stammen. Die emittierenden Zustände werden durch mehr als ein Laserphoton gebildet.
Die Zuordnung der Emissionen wurde durch einen Vergleich mit theoretisch berechneten Potentialkurven und neueren spektroskopischen Arbeiten vorgenommen. Wie die Ergebnisse zeigen, können die komplizierten Verhältnisse bei den angeregten Cl_2-Zuständen noch nicht befriedigend erklärt werden. Hier sind weitere experimentelle und theoretische Arbeiten erforderlich.

VII. Literaturverzeichnis

1. H. Okabe
   "Photochemistry of small molecules"
   Wiley and Sons, New York 1978

2. I.W.M. Smith
   Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 395 (1982)

3. W.M. Jackson, J.B. Halpern
   J. Chem. Phys. 70, 2373 (1979)

4. A.P. Baronavski, J.R. McDonald
   Chem. Phys. Lett. 56, 369 (1978)

5. H.K. Haak, F. Stuhl
   J. Photochem. 17, 69 (1981)

6. H.K. Haak, F. Stuhl
   Chem. Phys. Lett. 68, 399 (1979)

7. S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker
   Chem. Phys. 57, 279 (1981)

8. R. Burnham, N. Djeu
   Appl. Phys. Lett. 29, 707 (1976)

9. J.J. Ewing
   Physics today, May 1978 p. 32 (1978)

10. D.J. Kligler, C.K. Rhodes
    Phys. Rev. Lett. 40, 309 (1978)

11. J. Bokor, J. Zavelovich, C.K. Rhodes
    J. Chem. Phys. 72, 965 (1980)

12. Bedienungshandbuch für den Laser EMG 501
    Fa. Lambda Physik, Göttingen (1980)

13. W. Ruderman
    Laser Focus, May 1979 p. 68 (1979)

14. T.H. Dunning, P.J. Hay
    J. Chem. Phys. 69, 134 (1978)

15. J.A. Kolts, D.W. Setser
    J. Phys. Chem. 82, 1766 (1978)

16. C.H. Chen, M.G. Payne, J.P. Judish
J. Chem. Phys. 69, 1626 (1978)

17. C.A. Brau in "Excimer Lasers",
Hrsg. C.K. Rhodes, Topics in Applied Physics Vol.30,
Springer Verlag 1979

18. C.A. Brau, J.J. Ewing
J. Chem. Phys. 63, 4640 (1975)

19. T.R. Loree, K.B. Butterfield, D.L. Barker
Appl. Phys. Lett. 32, 171 (1978)

20. A.D. Blümlein
Brit. Patent Nr 589127, Oktober 1941 (London)

21. R.C. Sze, T.R. Loree
IEEE J. Quant. Electron. QE - 14, 944 (1978)

22. R.W. Waynant
Appl. Phys. Lett. 30, 234 (1977)

23. Die Messdaten wurden von Herrn Dipl. Chem.
A. Hofzumahaus freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

24. E. Tannenbaum, E.M. Coffin, A.J. Harrison
J. Chem. Phys. 21, 311 (1953)

25. S. Watanabe
J. Chem. Phys. 22, 1564 (1954)

26. A.E. Douglas
Disc. Farad. Soc. 35, 158 (1963)

27. R. Runau, S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker
J. Molec. Spectrosc. 68, 253 (1977)

28. J.M. Lents
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 13, 297 (1973)

29. W.H. Smith, D.K. Hsu
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 22, 223 (1979)

30. W.H. Smith, J. Brzozowski, P. Erman
J. Chem. Phys. 64, 4628 (1976)

31. P. Erman
Specialist Periodical Report, Vol 6, 174 (1979)

32. Die experimentellen Daten wurden freundlicherweise von Prof. Dr. F. Stuhl zur Verfügung gestellt.

33. R.G. Bennett, F.W. Dalby
J. Chem. Phys. 32, 1716 (1960)

34. E. Fink, K.H. Welge
Z. Naturforsch. 19a, 1193 (1964)

35. W.H. Smith
J. Chem. Phys. 51, 520 (1969)

36. M. Clerc, M. Schmidt, J. Hagege-Temman, J. Belloni
J. Chem. Phys. 75, 2908 (1971)

37. M. Kawasaki, Y. Hirata, I. Tanaka
J. Chem. Phys. 59, 648 (1973)

38. C. Zetzsch
Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum (1977)

39. K.P. Huber, G. Herzberg
"Constants of Diatomic Molecules"
van Nostrand, New York (1979)

40. A. Gilles, J. Masanet, C. Vermeil
Chem. Phys. Lett. 25, 346 (1974)
und
J. Masanet, A. Gilles, C. Vermeil
J. Photochem. 3, 417 (1974)

41. M. Shimauchi
Sci. Light 15, 161 (1966)

42. B. Rosen, Hrsg.
"Molecules diatomiques, Bibliographie critique de donnees spectroscopiques", S. 311 ff
Pergamon Press, Oxford (1973)

43. G. Funke
Z. Physik 96, 787 (1935)

44. R.N. Dixon
Can. J. Phys. 37, 1171 (1959)

45. I. Kovacs
"Rotational structure in the spectra of diatomic molecules"
A. Hilger Verlag, London (1969)

46. P. Nolan, F. Jenkins
Phys. Rev. 50, 943 (1936)

47. A. Budo
Z. Physik 105, 579 (1937)

48. A. Schadee
Bull. Astr. Inst. Neth. 17, 311 (1963)

49. C. Zetzsch
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 639 (1978)

50. L.G. Piper
J. Chem. Phys. 70, 3417 (1979)

51. V.M. Donnelly, A.P. Baronavski, J.R. McDonald
Chem. Phys. 43, 271 (1979)

52. J.B. Halpern, W.M. Jackson, V. McCrary
Appl. Opt. 18, 590 (1979)

53. D.A. Ramsay, K. Dressler
Philos. Trans. Roy. Soc. London A251, 553 (1959)

54. S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker
Can. J. Chem. 57, 3182 (1972)

55. S. Koda, P.A. Hackett, R.A. Back
Chem. Phys. Lett. 28, 532 (1974) und
J. Chem. Phys. 65, 5103 (1976)

56. I. Tokue, M. Iwai
Chem. Phys. 52, 47 (1980)

57. J. Harms, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1975), und
N. Böse, J. Harms, H. Hertz, H. Oertel, H. Schenk,
W. Skroka und R. Reitz
Abstr. IX th Int. Conf. on the Physics of Electron. and Atomic Collisions, Seattle (1975)

58. G. Herzberg
"Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules"

59. S. Koda, R.A. Back
Can. J. Chem. 55, 1380 (1977)

60. V. Staemmler, private Mitteilung

61. P. Bollmark, I. Kopp, B. Rydh
J. Molec. Spectrosc. 34, 487 (1970)

62. Thermodynamische Daten aus:
a) "CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1973"
(J. Chem. Thermodynamics 1975, 1-3)
b) "Selected Thermochemical Data"
National Bureau of Standards Interim Report 75-968 (1976)

63. U. Schurath, R.N. Schindler
J. Phys. Chem. 74, 3188 (1970)

64. M. Arvis, C. Devillers, M. Gillois, M. Curtat
J. Phys. Chem. 78, 1356 (1974)

65. W.G. Hawkins, P.L. Houston
J. Phys. Chem. 86, 704 (1982)

66. L.J. Stief, V.J. DeCarlo, R.J. Mataloni
J. Chem. Phys. 46, 592 (1967)

67. M. Schürgers, K.H. Welge
Z. Naturforsch. 23a, 1508 (1968)

68. V.M. Gehring, K. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1287 (1971)

69. M.D. Joesten, L.J. Schaad
"Hydrogen bonding"
Marcel Dekker Inc., New York (1974)

70. G. Geiseler, H. Seidel
"Die Wasserstoffbrückenbindung"
Vieweg Verlag, Braunschweig (1977)

71. Thermodynamische Daten aus:
a) "JANAF Thermochemical Tables"
D.R. Stull, H. Prophet
2nd ed. , NBS , Washington (1970)
b) D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow,
S.M. Bailey, R.H. Schumm
NBS Technical Note 270-3 (1968)

72. J.V. Michael, W.A. Noyes
J. Am. Chem. Soc. 85, 1228 (1963)

73. J.J. Magenheimer, R.E. Varnerin, R.B. Timmons
J. Phys. Chem. 73, 3904 (1969)

74. M. Kawasaki, I. Tanaka
J. Phys. Chem. 78, 1784 (1974)

75. E.P. Gardner, J.R. McNesby
J. Photochem. 13, 353 (1980)

76. N. Nishi, H. Shinohara, I. Hanazaki
Chem. Phys. Lett. 73, 473 (1980)

77. G. Hancock, R.J. Hennessy, T. Villis
J. Photochem. 9, 197 (1978) und 10, 305 (1979)

78. S.V. Filseth, J. Danon, D. Feldmann, J.D. Campbell,
K.H. Welge
Chem. Phys. Lett. 63, 615 (1979)

79. R. Schmiedl, R. Böttner, H. Zacharias, U. Meier,
K.H. Welge
Opt. Comm. 31, 329 (1979)

80. H.H. Brenig
"Lebensdauermessungen am CH-Radikal durch
Laserfluoreszenzanregung"
Diplomarbeit, Bonn 1978

81. K.H. Becker, H.H. Brenig, T. Tatarczyk
Chem. Phys. Lett. 71, 242 (1980)

82. J. Carozza, R. Anderson
J. Opt. Soc. Amer. 67, 118 (1977)

83. A.J. Colussi, S.W. Benson
Int. J. Chem. Kinet. 9, 307 (1977)

84. R.J. Paur, E.J. Bair
Int. J. Chem. Kinet. 8, 139(1976)

85. A.P. Baronavski, R.G. Miller, J.R. McDonald
Chem. Phys. 30, 119 (1978)

86. L.G. Piper, R.L. Taylor, R.H. Krech
J. Chem. Phys. 73, 791 (1980)

87. B.M. Dekoven, A.P. Baronavski
Chem. Phys. Lett. 86, 392 (1982)

88. H. Okabe
J. Chem. Phys. 49, 2726 (1968)

89. A. Hartford
Chem. Phys. Lett. 57, 352 (1978)

90. G. Pannetier, F. Margineanu
Bull. Soc. Chim. France 1972, 2617 (1972)

91. J. Heicklen, N. Cohen
Adv. Photochem. 5, 157 (1968)

92. H. Zacharias, M. Geilhaupt, K. Meier, K.H. Welge
J. Chem. Phys. 74, 218 (1981)

93. K.H. Welge
J. Chem. Phys. 45, 1113 (1966)

94. M. Lenzi, H. Okabe
Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie 72, 168 (1968)

95. T. Nakayama, M.Y. Kitamura, K. Watanabe
J. Chem. Phys. 30, 1180 (1959)

96. H.S. Johnston, R. Graham
Can. J. Chem. 52, 1415 (1974)

97. A.M. Bass, A.E. Ledford, A.H. Laufer
J. Research NBS A80, 143 (1976)

98. R.D. Hudson, E.I. Reed
NASA Reference Publication 1049 (1979)

99. D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr,
J. Troe, R.T. Watson
J. Phys. Chem. Ref. Data 9, 295 (1980)

100. C. Jungen
Can. J. Phys. 44, 3197 (1966)

101. J.R. Banic, R.H. Lipson, T. Efthimiopoulos, B.P. Stoicheff
Opt. Lett. 6, 461 (1981)

102. J. Brzozowski, N. Elander, P. Erman
Physica Scripta 9, 99 (1974) und
J. Brzozowski, P. Erman, M. Lyyra
Physica Scripta 14, 290 (1976)

103. E. Miescher
Helv. Phys. Acta 29, 401 (1956)

104. E.N. Tereshchenko, N.Ya. Dodonova
Opt. Spectrosc. 44, 356 (1978)

105. J. Zavelovich, M. Rothschild, W. Gornik, C.K. Rhodes
J. Chem. Phys. 74, 6787 (1981)

106. M. W. Wilson, M. Rothschild, D.F. Muller, C.K. Rhodes
J. Chem. Phys. 76, 4452 (1982)

107. O. Benoist d'Azy, R. Lopez-Delgado, A. Tramer
Chem. Phys. 9, 327 (1975)

108. A.J. Smith, F.H. Read
J. Phys. B 11, 3263 (1978)

109. T. Hikida, S. Yagi, Y. Mori
Chem. Phys. 52, 399 (1980)

110. J. Hesser
J. Chem. Phys. 48, 2518 (1968)

111. F. Lahmani, C. Lardeux, D. Solgadi
Chem. Phys. Lett. 81, 531 (1981)

112. A.B. Callear, M.J. Pilling, I.W.M. Smith
Trans. Farad. Soc. 64, 2296 (1968)

113. M. Asscher, Y. Haas
Chem. Phys. Lett. 59, 231 (1978)

114. Y. Haas, M. Asscher
Adv. Chem. Phys. 47 II, 17 (1981)

115. M. Asscher, Y. Haas
J. Chem. Phys. 71, 2724 (1979) und
J. Chem. Phys. 76, 2115 (1982)

116. E.M. Weinstock, R.N. Zare, L.A. Melton
J. Chem. Phys. 56, 3456 (1972)

117. A.B. Callear, M.J. Pilling
Trans. Farad. Soc. 59, 1720 (1963)

118. A.B. Callear, M.J. Pilling
Trans. Farad. Soc. 66, 1618 und 1886 (1970)

119. H. Zacharias, J.B. Halpern, K.H. Welge
Chem. Phys. Lett. 43, 41 (1976)

120. W.L. Dimpfl, J.L. Kinsey
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 21, 233 (1979)

121. K.R. German
J. Chem. Phys. 62, 2584 (1975) und
J. Chem. Phys. 63, 5252 (1975)

122. D.K. Hsu, W.H. Smith
Spectrosc. Lett. 10, 181 (1977)

123. K. Schofield
J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 723 (1979)

124. J. Brzozowski, P. Erman, M. Lyyra
Physica Scripta 17, 507 (1978)

125. I.S. McDermid, J.B. Laudenslager
J. Chem. Phys. 76, 1824 (1982)

126. P.M. Selzer, C.C. Wang
J. Chem. Phys. 71, 3786 (1979)

127. R.W. Nicholls
J. Research NBS A68, 535 (1964)

128. M. Huber
Helv. Phys. Acta 37, 329 (1964)

129. J.A. Guest, L.C. Lee
J. Phys. B 14, 3401 (1981)

130. L. Werner, B. Wunderer, H. Walther
Chem. Phys. 60, 109 (1981)

131. H.S. Johnston, S. G. Chang, G. Whitten
J. Phys. Chem. 78, 1 (1974)

132. H. Okabe
J. Photochem. 9, 150 (1978) und
J. Chem. Phys. 72, 6642 (1980)

133. H.S. Johnston, R. Graham
J. Phys. Chem. 77, 62 (1973)

134. F. Biaume
J. Photochem. 2, 139 (1973)

135. Herrn cand. chem. Th. Papenbrock danke ich
für das zur Verfügung gestellte Spektrum

136. A. Goldman, J.R. Gillis
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 25, 111 (1981)

137. R.K. Lengel, D.R. Crosley
J. Chem. Phys. 68, 5309 (1978)

138. A. Fontijn, C.B. Meyer, H.I. Schiff
J. Chem. Phys. 40, 64 (1964)

139. C.J. Nokes, L.F. Philips
J. Photochem. 9, 399 (1978)

140. V.M. Donnelly, D.G. Keil, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 71, 659 (1979)

141. D.F. Hakala, R.R. Reeves
Chem. Phys. Lett. 38, 510 (1976)

142. G.H. Myers, D.M. Silver, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 44, 718 (1966)

143. G. Inoue, Y. Nakata, Y. Usui, H. Akimoto, M. Okuda
J. Chem. Phys. 70, 3689 (1979)

144. V.M. Donnelly, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 66, 4100 (1977) und
J. Chem. Phys. 69, 1456 (1978)

145. W.M. Jackson, J.B. Halpern, C.S. Lin
Chem. Phys. Lett. 55, 254 (1978)

146. C. Fotakis, C.B. McKendrick, R.J. Donovan
Chem. Phys. Lett. 80, 598 (1981)

147. Th. Papenbrock , private Mitteilung

148. R.K. Asundi, P. Venkateswarlu
Ind. J. Phys. 21, 101 (1947)

149. P. Venkateswarlu, B.N. Khanna
Proc. Ind. Acad. Sci. A49, 117 (1959)

150. B.N. Khanna
Proc. Ind. Acad. Sci. A49, 293 (1959)

151. Y.V. Rao, P. Venkateswarlu
J. Molec. Spectrosc. 9, 173 (1962)

152. H. Okabe, A.H. Laufer, J.J. Ball
J. Chem. Phys. 55, 373 (1971)

153. R.E. Rebbert, P. Ausloos
J. Photochem. 4, 419 (1975)

154. M.J. Molina, F.S. Rowland
Nature 249 , 810 (1974) ,
Rev. Geophys. Space Phys. 13, 1 (1975) und
J. Phys. Chem. 80, 2049 (1976)

155. R.D. Hudson, Hrsg.
"Chlorofluoromethanes in the stratosphere"
NASA Reference Publication 1010 (1977)

156. C. Roxlo, A. Mandl
J. Appl. Phys. 51, 2969 (1980)

157. C.L. Sam, T. Yardley
Chem. Phys. Lett. 61, 509 (1979)

158. J.J. Tiee, F.B. Wampler, W.W. Rice
Chem. Phys. Lett. 65, 425 (1979)

159. C. Fotakis, M. Martin, K.P. Lawley, R.J. Donovan
Chem. Phys. Lett. 67, 1 (1979)

160. F.B. Wampler, J.J. Tiee, W.W. Rice, R.C. Oldenborg
J. Chem. Phys. 71, 3926 (1979)

161. J.J. Tiee, F.B. Wampler, W.W. Rice
Chem. Phys. Lett. 68, 403 (1979)

162. J.J. Tiee, F.B. Wampler, W.W. Rice
J. Chem. Phys. 72, 2925 (1980)

163. J.W. Hepburn, D.J. Trevor, J.E. Pollard, D.A. Shirley, Y.T. Lee
J. Chem. Phys. 76, 4287 (1982)

164. M.C. Castex, J. Le Calve, D. Haaks, B. Jordan, G. Zimmerer
Chem. Phys. 70, 106 (1980)

165. J. Le Calve, M.C. Castex, D. Haaks, B. Jordan, G. Zimmerer
Il Nuovo Cimento 63B, 265 (1981)

166. T. Moeller, B. Jordan, P. Gürtler, G. Zimmerer, D. Haaks, J. Le Calve, M.C. Castex
zur Veröffentlichung eingereicht

167. M.W. Chase, J.L. Curnutt, A.T. Hu , H. Prophet, A.N. Syverud, L.C. Walker
J. Phys. Chem. Ref. Data 3, 311 (1974)
und
M.W. Chase, J.L. Curnutt, H. Prophet, R.A. McDonald, A.N. Syverud
J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 1 (1975)

168. S.A. Kudchadker, A.P. Kudchadker
J. Phys. Chem. Ref. Data 7, 1285 (1978)

169. D. Haaks , private Mitteilung

170. R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. 55, 288 und 309 (1971)

171. C. Hubrich, C. Zetzsch, F. Stuhl
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 437 (1977)

172. C. Hubrich
Dissertation , Bochum 1979

173. C. Hubrich , F. Stuhl
J. Photochem. 12, 93 (1980)

174. W.B. DeMore, R.T. Watson, D.M. Golden, R.F. Hampson, M. Kurylo, C.J. Howard, M.J. Molina, A.R. Ravishankara
"Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling"
JPL Publication 82-57 (1982)

175. R.K. Lengel, R.N. Zare
J. Am. Chem. Soc. 100, 7495 (1978)

176. J.W. Simons, R. Curry
Chem. Phys. Lett. 38, 171 (1976)

177. R.K. Sparks, Y.T. Lee
J. Chem. Phys. 76, 3607 (1982)

178. P.H. Mueller, N.G. Rondan, K.N. Houk, J.F. Harrison
D. Hooper, B.H. Willen, J.F. Liebman
J. Am. Chem. Soc. 103, 5049 (1981)

179. C.W. Bauschlicher, H.F. Schaefer III, P.S. Bagus
J. Am. Chem. Soc. 99, 7106 (1977)

180. T. Ishiwata, I. Fujiwara, I. Tanaka
Chem. Phys. Lett. 89, 527 (1982) und

T. Ishiwata, T. Shinzawa, I. Tanaka
vorgetragen anlässlich der "XV th Informal Conference on Photochemistry", Stanford, USA, Juni 1982 und

T. Ishiwata, I. Fujiwara, T. Shinzawa, I. Tanaka
vorgetragen beim "International Symposium on chemical Kinetics related to Atmospheric Chemistry", Tsukuba, Japan, Juni 1982

181. A.K. Hays
Opt. Comm. 78, 209 (1979)

182. G. Black, I.M. Campbell
J. Photochem. 8, 49 (1978)

183. H.A. van Sprang, H.H. Brongersma, F.J. De Heer
Chem. Phys. 35, 51 (1978)

184. P.H. Krupenie
"The Band System of Carbon Monoxide"
NSRDS - NBS 5 (1966)

185. R.W. Nicholls
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2, 433 (1962)

Lebenslauf Hans - Karl Haak

09.04.1952	geboren in Düsseldorf
17.04.1958 - 05.04.1962	Grundschule Angermund
06.04.1962 - 12.06.1970	Steinbart - Gymnasium Duisburg bis zum Abitur
01.04.1971 - 30.09.1972	Ableistung des Wehrdienstes
01.10.1972 - 31.03.78	Studium der Fachrichtung Chemie an der Ruhr-Universität Bochum
13.12.1977	Diplom - Prüfung absolviert
31.03.1978 - 30.04.1979	wissenschaftl. Hilfskraft an der Abt. für Chemie der Ruhr-Universität Bochum
01.05.1979 - 30.04.1982	wissenschaftl. Angestellter (mdVb) mit Forschungs-und Lehrtätigkeit an der Abt. für Chemie der RUB
ab 1.1.1978 -	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Arbeitsgruppe Gasphasenreaktionskinetik, unter der Leitung von Prof. Dr. F. Stuhl

DER DRUCKER - Buscheystraße 138 - 4630 Bochum - Tel. (02 34) 70 41 16